

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

УСПЕХИ
В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIX

№ 6

Москва
2025

УДК 66.01-52
ББК 24. 35
У78

Рецензент:
Российский химико-технологический университет
имени Д. И. Менделеева

У78 **Успехи в химии и химической технологии:** сб. науч. тр. Том XXXIX,
№ 6 (292). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2025. – 138 с.

В сборник вошли статьи по актуальным вопросам в области теоретической и экспериментальной химии.

Материалы сборника представлены для широкого обсуждения на XXI Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «UCChT-2025», XXXIX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2025», ряде международных и российских конференций, симпозиумов и конкурсов, а также на интернет-сайтах.

Сборник представляет интерес для научно-технических работников, преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

УДК 66.01-52
ББК 24. 35

Содержание

Абрамова Т.С., Балаклиенко М.М., Кирсанова С.В. Баринова О.П., Захаров А.И. Керамические пигменты гранатового ряда (обзор)	6
Аргунова А.А., Шеин А.Л. Гипсодиатомитовый теплоизоляционный раствор	9
Аунг Чжо Ньейн, Потапова Е.Н. Легкий бетон на основе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего с гранулированным пеностеклом.....	12
Аунг Чжо Чжо, Мин Хеин Хтет, Потапова Е.Н., Рудомазин В.В. Свойства сульфоалюминатного цемента, модифицированного минеральными добавками	15
Виноградов Д.В., Веселов И.А., Шахгильдян Г.Ю., Сигаев В.Н. Ионообменное упрочнение алюмосиликатного стекла и его внедрение в изделия конструкционной оптики	19
Глушко В.А., Бурлов И.Ю. Сравнительная характеристика титаносодержащих шлаков разной скорости охлаждения	23
Головки В.В., Сажнев М.П., Анисимов В.В., Макаров Н.А., Абдурахимова А.У. Совершенствование технологии корундовых бронематериалов, модифицированных добавками эвтектического состава	26
Гурьянов В.А., Тихомирова И.Н. Декоративные материалы на основе белых полимерцементов.....	29
Дурягина П. С. Кириллова А. М. Захаров А. И. Патов К. Л. Анализ состава глазурей печных изразцов XVI – первой половины XVII века	33
Занин А.Ю., Драгилева В.В., Радванецкая А.И., Корчунов И.В. Определение пуццоланической и гидравлической активности минеральных добавок из бетонолома.....	36
Кабанова И.Е., Ветчинников М.П., Шахгильдян Г.Ю., Сигаев В.Н. Кальциевофосфатные стекла как основа удобрений пролонгированного действия	39
Китаева А.А., Потапова Е.Н., Рудомазин В.В. Модифицирование цемента диатомитом и пластифицирующей добавкой	42
Коврев Я.С. Перспективы применения боросиликатных стекол с повышенным содержанием оксида сурьмы в оптике	46

Котов А.Н., Зо Тхет Маунг, Ньи Мин Кхант, Шехобалова М.С., Вартанян М.А., Беляков А.В. Сравнительный анализ глин некоторых месторождений России, Узбекистана и республики союз Мьянма	50
Литовченко А., Петрова М.А., Юрков А.Л. Рециклинг бадделеит-корундового лома в производстве неформованных огнеупоров	54
Матанов Д.С., Потапова Е.Н. Многокомпонентные цементы с использованием гиперпластификаторов на карбоксилатной основе	58
Михеева В. А., Лемешев Д. О. Способы синтеза исходных материалов для керамики на основе хромита лантана	61
Мясникова А.М., Спиридонов Ю.А. Синтез и исследование цинк боросиликатного стекла для имитации ювелирных камней	65
Наинг Наинг Чжо, Бурлов И.Ю. Титансодержащие доменные шлаки для получения шлакопортландцемента	68
Папугина А. А., Андреев Д. В., Попова Н. А. Синтез нестабилизированного диоксида циркония гидротермальным методом в щелочной среде	71
Першаев Д.А., Войтович И.И., Попова Н.А., Вартанян М.А. Перспективные методы спекания керамики системы $ZrO_2(Y_2O_3) - Al_2O_3$, полученной с использованием наноразмерных порошков (обзор).....	75
Полоник А.П., Тихомирова И.Н., Круцкий А.А. Разработка состава искусственного камня на основе объемно отверждённого калиевого жидкого стекла	79
Поскотинова А.М., Вершинин Д.И., Иконников К. И., Галганова А.Л., Родимов О. И., Сизова А.С. Влияние замораживания, способа сушки на структуру и свойства крупноформатных оксидных огнеупоров повышенной плотности	83
Пухова П.П., Алферов Д.Л., Липатьев А.С., Спицына Ю.В., Сигаев В.Н. Исследование возможности аддитивного формования листового стекла на основе полимерных композитов	87
Рыжик Д.М., Сивков С.П. Оптимизация параметров обработки вяжущих материалов карбонатного твердения.....	90
Сажнев М.П., Харин О.И., Анисимов В.В., Макарова Н.А. Получение порошка оксида цинка ZnO из глубоких эвтектических растворителей	93
Слугина В.А., Смольская Е.А., Потапова Е.Н. Создание композиционного цемента на основе комплексной добавки известняка и термообработанной глины	97

Соколин А.А., Макаров Н.А.

Исследование влияния диоксида циркония на керамику ВК94-1101

Судаков М.А., Кривобородова С.Ю.

Свойства алюминатных цементов на основе техногенных материалов104

Трегубов К.Э., Савинков В.И., Сигаев В.Н.

Влияние плазмохимической обработки на химический состав, тепловую историю и кристаллизацию микрошариков из ситаллообразующего стекла107

Урбанов А.В., Потапова Е.Н.

Снижение клинкер фактора в цементах при использовании добавок модификаторов..114

Харин О.И., Сажнев М.П., Анисимов В.В.¹, Макарова Н.А.

Использование глубоких эвтектических растворителей для получения керамики из оксида цинка118

Тхет Наинг Мьинт, Тхет Паинг Аунг, Кривобородов Ю.Р.

Свойства коррозионностойких цементов для морских сооружений121

Тхет Паинг Аунг, Тхет Наинг Мьинт, Кривобородов Ю.Р.

Влияние агрессивных сред на прочностные характеристики сульфоалюмоферритных цементов.....125

Шевченко Т.И., Барина О.П.

Декорирование золотом художественного стекла (обзор).....129

Шургая Н.С., Петрова М.А., Макаров Н.А.

Оптимизация производственных показателей технологии плавки муллита.....133

УДК 666.291.3

Абрамова Т.С., Балаклиенко М.М., Кирсанова С.В. Баринаова О.П., Захаров А.И.

Керамические пигменты гранатового ряда (обзор)

Абрамова Татьяна Сергеевна, магистрант 1-го года обучения кафедры Химической технологии керамики и огнеупоров;

Балаклиенко Мария Михайловна, студентка 4-го года обучения бакалавриата кафедры Общей технологии силикатов;

Кирсанова Светлана Викторовна, к.х.н., доцент, доцент кафедры Общей технологии силикатов;

Баринаова Ольга Павловна, к.т.н., доцент, профессор кафедры Общей технологии силикатов; opbar@rambler.ru

Захаров Александр Иванович, д.т.н., доцент, заведующий кафедрой Общей технологии силикатов;

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

В статье рассмотрены кристаллохимические особенности и цветовые характеристики природных гранатов, проанализированы состав и цвет керамических пигментов гранатового ряда, легированных различными ионами хромофорами, показана возможность их применения для окрашивания глазурей и в качестве подглазурных и надглазурных красок в производстве керамических изделий.

Ключевые слова: гранат, керамические пигменты, пигменты гранатового ряда.

CERAMIC PIGMENTS OF THE GARNET SERIES (OVERVIEW)

Abramova T.S., Balaklienko M. M., Kirsanova S.V., Barinova O.P., Zakharov A.I.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article considers crystallochemical features and color characteristics of natural garnets, analyzes the composition and color of ceramic pigments of garnet series doped with various chromophore ions, shows the possibility of their use for coloring glazes and as underglaze and overglaze paints in the production of ceramic products.

Key words: garnet, ceramic pigments, garnet structure pigment.

Введение

Пигменты, обладающие высокой стойкостью к различным технологическим факторам (температура, и т.д.), находят широкое применение в различных отраслях промышленности: производство керамических, металлических, полимерных изделий, служат для защиты от внешних воздействий и создания привлекательного внешнего облика. [1-7]. Керамические пигменты используются в составе надглазурных и подглазурных красок, для окрашивания глазурей и объемного окрашивания керамической массы [1,6,8]. Наиболее стойкие пигменты сформированы на основе силикатов и алюмосиликатов различного структурного типа [1]. Особый интерес представляют пигменты гранатового ряда благодаря возможности широкой изоморфной заместимости структуры и высокой термостойкости [1,9,10].

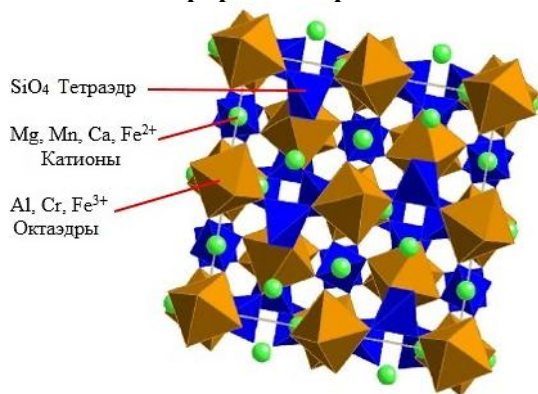
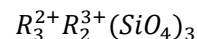
Особенности природных гранатов

Рис.1. Кристаллическая структура гранатов [14].

Природные гранаты имеют состав:



Гранаты относятся к силикатам с изолированным тетраэдром, имеют кубическую сингонию, пространственную группу *Im3m* [11-13]. Особенности кристаллической структуры гранатов приведены на Рисунке 1.

Основные разновидности подразделяются на две подгруппы: пиральспиты (Al-гранаты) (пироп, альмандин, спессартин) и уграндиты (Ca-гранаты) (уваровит, гроссуляр, андрадит) [13,15]. Природные гранаты имеют различные цвета (Таблица 1) [12,13,15], основными формами огранения являются ромбододекаэдр и тетрагон-триоктаэдр [12].

Оранжево-красная и розовая окраска пироба обусловлена ионами Fe²⁺, находящимися в координации 8, на окраску также влияют ионы Fe³⁺, находящиеся в октаэдрических положениях. Цвет спессартина вызван присутствием в структуре марганца и примесей железа. Зеленая окраска уваровита вызвана нахождением в координации 6 иона Cr³⁺. Ярко-зеленые оттенки андрадита объясняются наличием в структуре трёхвалентного хрома. В черных разновидностях андрадита содержится титан [1,12,13]. Гранаты обладают хорошими оптическими характеристиками: показатель преломления варьируется от 1,705 до 1,895 [13]. Твердость по шкале Мооса находится в диапазоне от 6,5 до 7,5 [13]. Основными рентгеновскими рефлексами, например, для альмандина являются 2,57, 1,54, 2,87 [13].

Таблица 1. Минеральные разновидности гранатов, их цвет и внешний облик

Название	Пиральспиты (Al-гранаты)			Уграндиты (Ca-гранаты)		
	Пироп	Альмандин	Спессартин	Уваровит	Гроссуляр	Андрадит
Формула	$Mg_3Al_2(SiO_4)_3$	$Fe_3Al_2(SiO_4)_3$	$Mn_3Al_2(SiO_4)_3$	$Ca_3Cr_2(SiO_4)_3$	$Ca_3Al_2(SiO_4)_3$	$Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$
Цвет [12,13]	От красного до черного	От красно-коричневого до черного	От темно-красного до красно-коричневого	Ярко-зеленый	Бесцветный, светло-зеленый, розовый	Желтый, зеленый, коричневый, черный
Внешний вид [16]						

Кристаллохимической особенностью гранатов является возможность формирования твердых растворов между основными типами гранатов: пироп, альмандин, спессартин, уваровит, гроссуляр, андрадит. Октаэдр, используемый для описания формирования твердых растворов в гранатовых рядах, приведен на Рисунке 2. Сплошными линиями обозначены бинарные твердые растворы, установленные в природе и/или синтезированные [14].

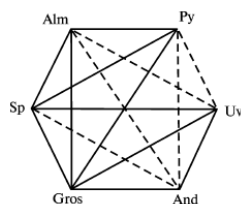


Рис. 2. Октаэдр, описывающий шесть крайних силикатных структур гранатового ряда: Py - пироп, Alm - альмандин, Sp - спессартин, Gros - гроссуляр, And - андрадит, Uv – уваровит.

В работе [14] подробно описаны особенности формирования цвета в гранатах при легировании ионами-хромофорами.

Керамические пигменты гранатового ряда

Керамические пигменты синтезировались различными способами. В работе [10] был использован твердофазный метод получения красящих порошков. Также в некоторых исследованиях пигменты синтезировались с использованием различных минерализаторов, снижающих температуру спекания: B_2O_3 , Li_2O , H_3BO_3 , $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, Na_2O , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 [1]. Наиболее подробно исследованы пигменты зеленого цвета уваровитового ряда [10,17], в том числе описано получение уваровитового пигмента с использованием отходов (доменный шлак) [10].

Авторами [1,8,9] описаны составы пигментов гранатового ряда, имеющих различные цвета (Таблица 2).

Таблица 2. Состав и цвет пигментов гранатового ряда.

№ п/п	Состав	Цвет
1	$3MgO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$	Красно-коричневый
2	$3MgO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$	Серый
3	$3MgO \cdot Fe_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot ZrO_2$	Серо-черный
4	$3CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$	Тёмно-красный
5	$3CaO \cdot 0,1Fe_2O_3 \cdot 0,9Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	Серый
6	$3CaO \cdot 0,3Fe_2O_3 \cdot 0,7Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	Тёмно-оранжевый
7	$3CaO \cdot 0,5Fe_2O_3 \cdot 0,5Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	Красный
8	$3SrO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$	Тёмно-красный
9	$3BaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$	Вишнёво-красный
10	$3ZnO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$	Красно-коричневый
11	$3CdO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$	Красный
12	$3NiO \cdot Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$	Тёмно-красный
13	$CaO \cdot MgO \cdot ZnO \cdot 0,9Fe_2O_3 \cdot 0,1Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$	Тёмно-красный
14	$3CaO \cdot Cr_2O_3 \cdot 3SiO_2$	Зелёный

Авторами [18] предложены пигменты гранатового ряда для окрашивания легкоплавких

глазурей с замещением радикала $[SiO_4]^{4-}$ на $[PO_4]^{3-}$ (Таблица 3).

Таблица 3. Состав и цвет фосфорсодержащих пигментов гранатового ряда.

№ п/п	Состав	Цвет
1	$2\text{CaO} \cdot \text{MnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$	Бледно-розовый
2	$2\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$	Серо-зелёный
3	$3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$	Тёмно-зелёный
4	$2\text{CaO} \cdot \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$	Сиреневый
5	$3\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$	Зелёный
6	$\text{CaO} \cdot 2\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$	Светло-зелёный
7	$2\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$	Светло-зелёный
8	$\text{CaO} \cdot 2\text{CuO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$	Бирюзовый
9	$3\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$	Серо-красный
10	$3\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$	Красный
11	$3\text{NiO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$	Жёлтый
12	$3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$	Зелёный

Фосфорсодержащие пигменты синтезировались путем обжига с использованием минерализаторов [18].

Заключение

Соединения гранатового ряда представляют интерес для формирования пигментов различных цветов, которые могут быть использованы для декорирования керамических изделий.

Список литературы:

1. Пищ И.В., Масленникова Г.Н. Керамические пигменты. Минск: Вышэйшая школа, 2005. 235 с.
2. Самченко С.В., Земскова О.В., Козлова И. В. Технология пигментов и красителей: учебное пособие. М.: МГСУ, 2015. 151 с.
3. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. / Химия и технология пигментов, 3-е изд., перераб. и доп. Ленинград: Госхимиздат, 1960. 757 с.
4. Туманов С.Г. Физико-химические основы керамики. М.: Промстройиздат, 1956. 292 с.
5. Пигменты и наполнители [Электронный ресурс]. URL: http://www.infracim.ru/sprav/spravochnik/components/pigmenty_i_napolniteli/ (дата обращения: 23.04.2025).
6. Пигменты для глазурей и масс в плиточной промышленности [Электронный ресурс]. URL: <https://portalkeramiki.ru/index.php/from-the-world/208-pigmenty-osnovnye-popyatiya> (дата обращения: 23.04.2025).
7. Глобальный обзор рынка керамических пигментов [Электронный ресурс] URL: <https://www.marketresearchintellect.com/ru/product/global-ceramic-pigments-market-size-forecast/> (дата обращения: 23.04.2025).
8. Туманов С.Г., Петров Ю.Ф. Неорганические стекловидные покрытия и материалы. Рига: Зинатне, 1964. 320 с.

9. Быстриков А.С., Петров Ю.Ф. Исследование синтеза хромового пигмента гранатового типа // Стекло и керамика. 1968. №8. С. 31-32.

10. Зайчук А.В. Зеленые керамические пигменты гранатового типа на базе гранулированного доменного шлака // Научные труды Русенского университета. 2013. №52. С. 78-82.

11. МИНКРИСТ Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов [Электронный ресурс] URL: <http://mincryst.iem.ac.ru/rus/> (дата обращения: 23.03.2025).

12. Корнилов Н.И., Солодова Ю.П. Ювелирные камни. Москва: Недра, 1983. 240 с.

13. Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. Москва: МИР, 1967. 528 с.

14. Минералы и драгоценные камни [Электронный ресурс]. URL: <https://mineralpro.ru/> (дата обращения: 04.05.2025).

15. Платонов А.Н., Таран М.Н. Оптические спектры и окраска природных гранатов – Киев: Наукова Думка, 2018. 256 с.

16. Минералы и месторождения России [Электронный ресурс]. URL: <https://webmineral.ru/> (дата обращения: 04.05.2025).

17. Димитров Ц.И. Синтез и исследование гранатовых керамических пигментов // Евразийский союз ученых. 2016. №. 30-2. С. 27-30.

18. Туманов С.Г., Петров Ю.Ф. Синтез керамических пигментов в системе $\text{R}_3^{2+}\text{R}_2^{3+}(\text{PO}_4)_4$ // Стекло и керамика. 1968. №8. С. 31-32.

УДК 666.91

Аргунова А.А., Шеин А.Л.

Гипсодиадомитовый теплоизоляционный раствор**Аргунова Александра Александровна** – магистр 1 курса факультета неорганических веществ и высокотемпературных материалов;**Шеин Александр Леонидович** – к.т.н., старший преподаватель кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

В статье представлены результаты комплексного исследования гипсодиадомитового теплоизоляционного раствора, включающего определение прочностных характеристик материала и проведение дифференциально-термического анализа состава после нанесения на деревянную поверхность. Установлены зависимости между температурным режимом обработки и физико-механическими свойствами раствора, а также выявлены особенности термического поведения материала в процессе нагревания.

Ключевые слова: диатомит, гипсодиадомитовый раствор, защита древесины, сухие строительные смеси, термическая защита

GYP SUM-DIATOMACEOUS THERMALINSULATION SOLUTION

Argunova A.A., Shein A.L.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

The article presents the results of a comprehensive study of gypsumdiatomite thermal insulation solution, which includes determining the strength characteristics of the material and conducting a differential thermal analysis of the composition after application to a wooden surface. The dependences between the temperature regime of the treatment and the physico-mechanical properties of the solution are established, and the features of the thermal behavior of the material during heating are revealed.

Keywords: diatomite, gypsumdiatomite solution, wood protection, , dry building mixes, thermal protection

В современных условиях развития строительной отрасли особую актуальность приобретает поиск новых эффективных материалов и технологий. Одним из перспективных направлений получения теплоизоляционных материалов является использование диатомита – природной минеральной осадочной породы, состоящей преимущественно из кремнистых скелетов диатомовых водорослей.

Введение

Актуальность исследования обусловлена необходимостью разработки новых строительных материалов, отвечающих современным требованиям энергоэффективности и экологичности. Создание сухих смесей на основе гипса и диатомита позволяет получить материал с улучшенными теплотехническими характеристиками при сохранении оптимальных технологических свойств.

Гипсодиадомитовые смеси представляют собой инновационный композиционный материал, сочетающий в себе преимущества двух природных компонентов: гипса, обладающего высокой пластичностью и экологичностью, и диатомита, известного своими уникальными теплоизоляционными свойствами.

В России имеются существенные запасы диатомита, применение которого возможно в сухих строительных смесях. Диатомит представляет собой уникальный природный материал с высокой пористостью и адсорбционной способностью. Его применение в составе строительных смесей позволяет улучшить эксплуатационные характеристики готовых изделий, снизить себестоимость производства и уменьшить экологическую нагрузку на окружающую среду.

Во многих работах (1,2), диатомит подлежит активации для повышения эффективности применения. Есть 2 вида активации – термическая и химическая: при термической активации диатомит обжигают при 800 – 900 °С, при химической активации обрабатывают раствором щёлочи, кремниевой кислотой или модифицируют кальцинированной содой. [3,4]

В данной работе был использован диатомит, являющийся отходом производства пенодиатомитовых кирпичей.

Экспериментальная часть

Основным типом вяжущего для получения теплоизоляционного состава был выбран гипс марки Г-16 Самарского гипсового комбината. Для увеличения сроков схватывания в качестве модифицирующей добавки была выбрана винная кислота. Проведены испытания на определение сроков схватывания с различным количеством винной кислоты – 0,2; 0,25 и 0,3 % по массе при нормальной густоте гипсового теста 37%. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сроки схватывания гипса марки Г-16 с добавлением винной кислоты

Количество винной кислоты, %	Начало схватывания, минут	Конец схватывания, минут
Чистый гипс	10	13
0,1	13	16
0,2	20	27
0,25	22	29

Вывод по результатам испытаний: введение винной кислоты в количестве 0,2 % по массе достаточно, для увеличения «времени жизни» растворной смеси.

Исследовалось влияние количества обожжённого диатомита на реологические свойства сухой строительной смеси.

Таблица 2 – Составы гипс-диатомит

№	Соотношение гипса / диатомита, %	Количество винной кислоты, %	В/Т	Плотность затвердевшего раствора, г/см ³
0	100 / 0	0,2	0,37	1,64
1	70 / 30	0,2	0,51	1,39
2	60 / 40	0,2	0,56	1,3
3	50 / 50	0,2	0,66	0,99

Во всех составах сохранялась нормальная густота растворной смеси (120 ± 5 мм).

Состав № 3, содержащий 50 % диатомита и 50 % гипса, оказался достаточно пластичным, водо-твёрдое отношение 0,66 позволяет обеспечить необходимую консистенцию «жидкой сметаны». Такое количество воды будет в дальнейшем обеспечивать оптимальную пористость и минимальную теплопроводность материала.

Проведены испытания на изгиб и сжатие образцов до и после выдержки балочек в муфеле при температуре 250 °С в течении 4 часов, результаты приведены в таблице 3:

Таблица 3 – Испытания на изгиб и сжатие гипсо-диатомитового состава

№	До обжига при 250°С		После обжига при 250°С	
	Изгиб, МПа	Сжатие, МПа	Изгиб, МПа	Сжатие, МПа
0	5,9	15,8	0,6	3,7
1	1,4	9,8	0,5	0,2
2	1,0	5,5	0,3	0,12
3	0,5	3,9	0,1	0,1

Состав №3 был испытан на древесине. Исследован процесс горения древесины. Применённый Дифференциальный термический анализ позволил выявить несколько стадий деструкции древесины, которые происходит при следующих температурах:

105 °С – испарение воды; 150 °С – удаление остатков влаги, начало разложения и выделения газообразных продуктов; 270-280 °С – начало экзотермической реакции с выделением тепла, разложение древесины с образованием пламени; 450 °С и выше – переход пламенного горения в тление угля.

Дифференциальный термический анализ образца древесины представлен на рис. 1

На рис. можно видеть, что при 100 °С происходит испарение воды, с 200 °С до 400 °С начало экзотермической реакции с выделением тепла, разложение древесины с образованием пламени; с 450 °С до 650 °С тление угля.

На рисунке 2 изображены дифференциальные кривые образца древесины покрытого гипсодиатомитовым составом №3.

Здесь мы видим при 100 °С удаление влаги, с 225 до 400 °С происходит экзотермическая реакция, с 400 °С тление угля.

При наложении графиков установлено смещение начала разложения древесины в более высокотемпературную область.

Выводы

Применение гипсодиатомитового состава сдвигает процесс термической деструкции древесины в более высокотемпературную область, следовательно, данный состав обладает тепло- и огнезащитными свойствами.

Полученные результаты подтверждают эффективность разработанного гипсодиатомитового состава для обработки древесины и его перспективность для практического применения в строительной отрасли в качестве теплоизоляционного и огнезащитного состава.

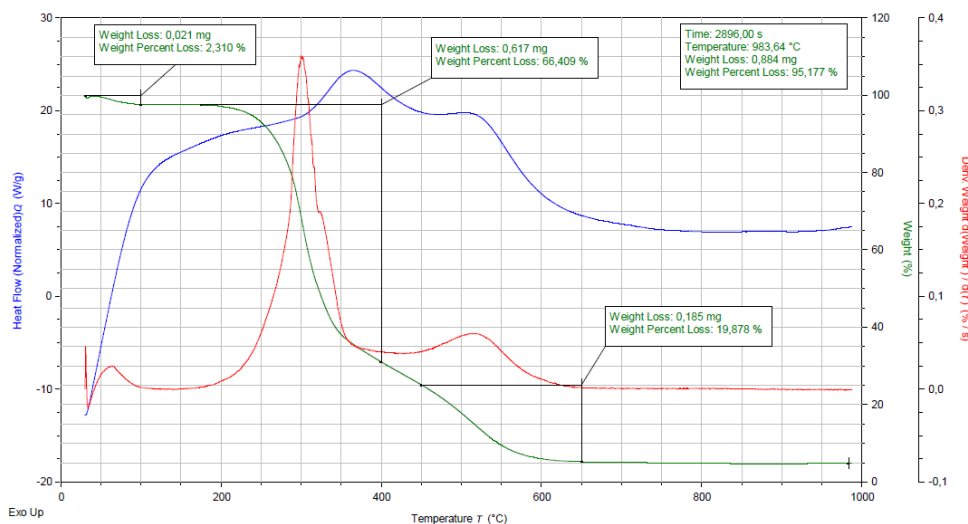


Рис. 1. Дифференциальный термический анализ образца древесины

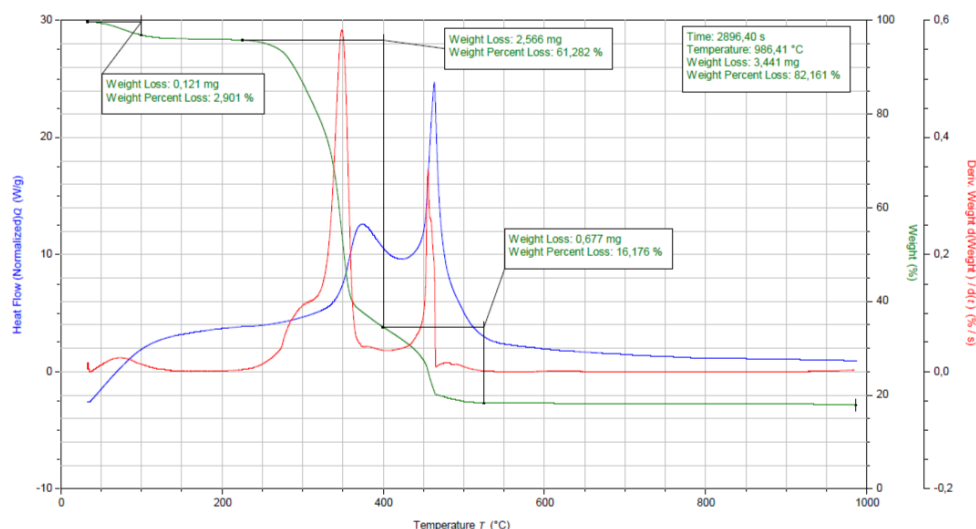


Рис. 2. Дифференциальный термический анализ образца древесины с составом №3

Список литературы

1. Логанина, В.И. Влияние поверхностной активности наполнителя на структурообразование отделочных покрытий на основе сухих смесей [Текст] / В.И. Логанина, И.С. Великанова // Известия вузов. Строительство. – 2005. – № 5. – С. 58–60.
2. Пустовгар, А.П. Эффективность применения активированного диатомита в сухих строительных смесях [Текст] / А.П. Пустовгар // Строительные материалы. – 2006. – №4. – С. 2–4.
3. Логанина В.И., Давыдова О.А., Симонов Е.Е. Исследования закономерностей влияния золя кремниевой кислоты на структуру и свойства диатомита // Строительные материалы. – 2011. – № 12. – С. 62–65.
4. Логанина В.И. Теплоизоляционные сухие строительные смеси с применением модифицированного диатомита // Современные научные исследования и инновации. – 2014. – № 10. – Ч. 1.

УДК 666.914

Аунг Чжо Ньейн, Потапова Е.Н.

Легкий бетон на основе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего с гранулированным пеностеклом

Аунг Чжо Ньейн - аспирант факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: aungkyawnyeiein.94@gmail.com

Потапова Екатерина Николаевна – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Для достижения наилучших физико-механических свойств в статье рассматривается выбор композиции гипсоцементно-пуццоланового вяжущего (ГЦПВ), в состав которой входят портландцемент, гипс и метакраолин и трепел в качестве пуццолановой добавки. На основании результатов испытаний легкого бетона на основе гипсоцементно-пуццоланового вяжущего и мелкодисперсных легковесных минеральных наполнителей для облегченных стеновых перегородок. Установлено оптимальное соотношение между минеральным вяжущим и наполнителем в составе стеновых перегородок.

Ключевые слова: легкий бетон, гипсоцементно-пуццолановое вяжущее, трепел, метакраолин, прочность, наполнители

Lightweight concrete based on gypsum-cement-pozzolan binder with granular foam glassAung Kyaw Nyein¹, Potapova E.N.¹¹D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia

To achieve the best physical and mechanical properties, the article considers the choice of a gypsum-cement-pozzolan binder (GTSPV) composition, which includes Portland cement, gypsum and methakaolin and trepel as a pozzolan additive. Based on the test results of lightweight concrete based on gypsum-cement-pozzolan binder and finely dispersed lightweight mineral fillers for lightweight wall partitions. The optimal ratio between the mineral binder and the filler in the composition of the wall partitions has been established.

Keywords: lightweight concrete, gypsum-cement-pozzolan binder, trepel, metakaolin, strength, fillers

Введение

Гипс является одним из ключевых компонентов современного промышленного, гражданского, жилого и сельскохозяйственного строительства. Вяжущие на основе сульфата кальция являются энергоэффективными и экономичными. Разработка водостойких композиционных гипсовых вяжущих с улучшенными механическими и физическими свойствами в настоящее время является основным направлением в разработке гипсовых материалов из-за низкой водостойкости и повышенной ползучести изделий на основе сульфата кальция [1-3].

Гипсобетон может быть нормального веса (со средней плотностью 1800-2500 кг/м³), легкого (500-1800 кг/м³) и сверхлегкого (менее 500 кг/м³). Для нормального веса бетона используются крупные заполнители (щебень и гравий) и мелкие заполнители (природный песок, отсеивы щебня и промышленных отходов-шлак, зола-унос) [5].

Легкий бетон может быть классифицирован по различным критериям, таким как плотность, основные ингредиенты, технология изготовления и применение. Низкоплотный легкий бетон с плотностью от 300 до 800 кг/м³ используется для теплоизоляции. Среднеплотный легкий бетон с плотностью от 800 до 1600 кг/м³ обладает хорошей прочностью и теплоизоляционными характеристиками. Высокоплотный легкий бетон с плотностью от 1600 до 2000 кг/м³ используется для облегчения конструкций с учетом требований прочности.

Для лёгких бетонов в качестве заполнителей применяют пористые природные и синтетические материалы. Существуют также органические заполнители: растительные отходы, в том числе отходы производства лесоматериалов и других видов растительного сырья, такие как опилки, жевательная резинка, солома, тростниковое волокно и т. д.

Гипсобетон (в основном на основе водостойких вяжущих на основе гипса) может применяться для изготовления стеновых блоков и панелей в несущих конструкциях и ограждающих конструкциях. Строительные блоки должны быть защищены от влаги [4-6].

Целью работы заключалась исследование состава и структуры разработанных легких бетон на основе водостойких гипсовых вяжущих.

Экспериментальная часть

В качестве минерального вяжущего было выбрано гипсоцементно-пуццолановое вяжущее (ГЦПВ) с активными минеральными добавками трепел и метакраолин. Для приготовления ГЦПВ использовали гипсовое вяжущее Г-5 Б II (Кнауф Гипс), портландцемент ЦЕМ I 42,5Н (филиал «ХайдельбергЦемент Рус» в п. Новогуровском), трепел (Мурачевское месторождение, Калужская обл.), метакраолин (Журавлиный Лог, ООО «Пласт-Рифей»).

Разработаны составы ГЦПВ, мас. %:

- гипсовое вяжущее – 50,0; портландцемент – 31,25; трепел – 18,75 и
- гипсовое вяжущее – 57,15; портландцемент – 35,71; метакраолин – 7,14.

В качестве мелкодисперсных легковесных минеральных наполнителей использовали гранулированное пеностекло: гранулированное пеностекло марки PG 270 с насыпной плотностью 250-270 кг/м³; гранулированное пеностекло марки PG 70 с насыпной плотностью 70 кг/м³; гранулированное пеностекло марки PG 340 с насыпной плотностью 340 кг/м³.

Пеностекло вводили в ГЦПВ в соотношении от 2 до 4 частей на 1 часть ГЦПВ. Поэтому были составлены смеси с различным содержанием наполнителей и в возрасте 28 сут определена их плотность и свойства на малых образцах. Составы композиции «ГЦПВ – пеностекло» представлены (таблица 1).

Таблица 1. Составы композиции «ГЦПВ – пеностекло»

Состав	Составы (частей на 1 часть ГЦПВ)				Состав	Составы (частей на 1 часть ГЦПВ)			
	ГЦПВ	Пеностекло				ГЦПВ	Пеностекло		
		PG 340	PG 270	PG 70			PG 340	PG 270	PG 70
1	1	-	-	-	10	1	4	-	-
2	1	-	-	2	11	1	1/2	-	1/2
3	1	-	-	3	12	1	1	-	1
4	1	-	-	4	13	1	1	-	2
5	1	-	2	-	14	1	-	1/2	1/2
6	1	-	3	-	15	1	1	-	1,5
7	1	-	4	-	16	1	-	1	1,5
8	1	2	-	-	17	1	-	1	2
9	1	3	-	-	18	1	-	2	1,5

Результаты выполненных исследований показали возможность получения на основе композиции «ГЦПВ – пеностекло» легких бетонов с плотностью менее 500 кг/м³ и прочностью при сжатии более 0,3 МПа и могут быть использованы в качестве облегчающего компонента стеновых перегородок.

Далее были изучены свойства ГЦПВ с трепелом при добавлении 0,1 % винная кислота. При таком составе предел плотности 1525 кг/м³ и прочности при изгибе составил 4,8 МПа и 21,0 МПа при сжатии на 28 сутки твердения и значение коэффициента

размягчения составило 0,78. Затем были изучены характеристики ГЦПВ с использованием метаксаолина. На 28-й сут твердения предельная плотность композиции составила 1150 кг/м³, а прочность на изгиб - 5,4 МПа и 31,9 МПа при сжатии, значение коэффициента размягчения составило 0,82. Для композиции «ГЦПВ – пеностекло» определены водопотребность (нормальную густоту), сроки схватывания вяжущего (начало и конец), плотность затвердевшего вяжущего, прочность при изгибе и сжатии (таблица 2).

Таблица 2. Свойства композиции «ГЦПВ – пеностекло»

ГЦПВ с АМД трепел						ГЦПВ с АМД метаксаолин					
Сос-тав	НГ, %	Сроки схватывания, мин		Прочность при сжатии, МПа	Плотность, кг/м ³	Сос-тав	НГ, %	Сроки схватывания, мин		Прочность при сжатии, МПа	Плотность, кг/м ³
		начало	конец					начало	конец		
1Т	64,0	2	4	21	1525	1М	49,0	1,5	2	31,9	1150
2Т	55,6	3	4	3,2	560	2М	51,6	2,0	4	3,5	530
3Т	63,0	5	7	1,0	530	3М	60,0	4,0	6	1,1	450
4Т	76,3	6	9	0,9	430	4М	73,3	6,0	9	1,0	320
5Т	37,3	4	6	0,9	660	5М	33,3	2,0	5	0,8	520
6Т	41,0	6	7	0,7	490	6М	37,0	5,0	7	0,7	470
7Т	44,6	7	9	0,5	460	7М	41,6	6,0	8	0,5	440
8Т	37,3	4	6	1,1	690	8М	33,3	2,0	5	0,8	580
9Т	40,0	5	7	0,7	630	9М	37,0	5,0	7	0,7	520
10Т	44,0	7	9	0,6	600	10М	40,0	6,0	8	0,5	480
11Т	39,6	4	6	1,2	630	11М	36,6	3,0	4	1,3	570
12Т	49,0	6	8	0,9	440	12М	45,0	4,0	5	0,8	500
13Т	69,6	7	9	1,8	570	13М	66,6	5,0	7	1,9	360
14Т	40,6	4	6	0,9	570	14М	36,6	3,0	4	1,0	550
15Т	58,0	6	8	0,8	480	15М	55,0	4,3	8	0,9	410
16Т	58,0	5	8	0,9	490	16М	55,0	5,0	8	0,9	390
17Т	69,6	7	9	0,5	400	17М	66,6	5,0	7	0,5	300
18Т	73,0	7	9	0,5	430	18М	70,0	6,0	9	0,5	340

Введение наполнителей приводит к снижению водопотребности, но практически не влияет на сроки

схватывания. Прочность затвердевших смесей довольно маленькая, но удовлетворяет прочности для

легких бетонов. Прочность композиции изменяется в зависимости от плотности образца.

Далее, для выбранных составов были проведены испытания на стандартных образцах-балочках размером 160×40×40 мм. Физико-механические свойства разработанных легких бетона при испытании на сжатие определяли в возрасте 28 сут по ГОСТ 33949-2016. Результаты испытаний показали,

что путем варьирования содержания пеностекла можно добиться плотности смеси менее 500 кг/м³. Оптимальные характеристики были достигнуты при использовании пеностекла PG 70 и PG 270. Прочность при сжатии составила более 0,3 МПа, что соответствует требованиям к материалам для ненесущих конструкций (рис. 1 и 2).

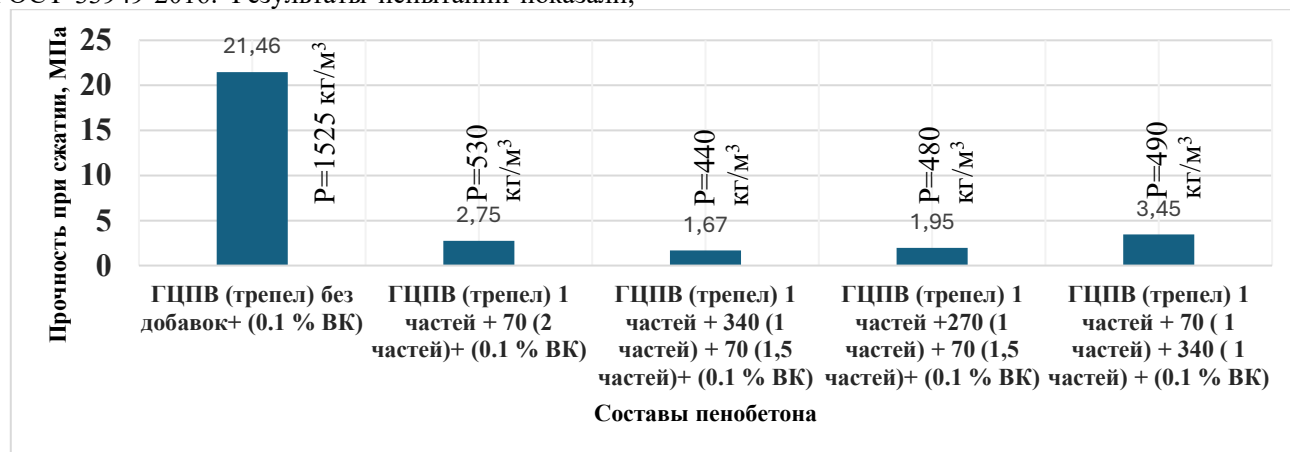


Рисунок 1 – Прочность при сжатии легкого бетона на ГЦПВ с пеностеклом (трепел)

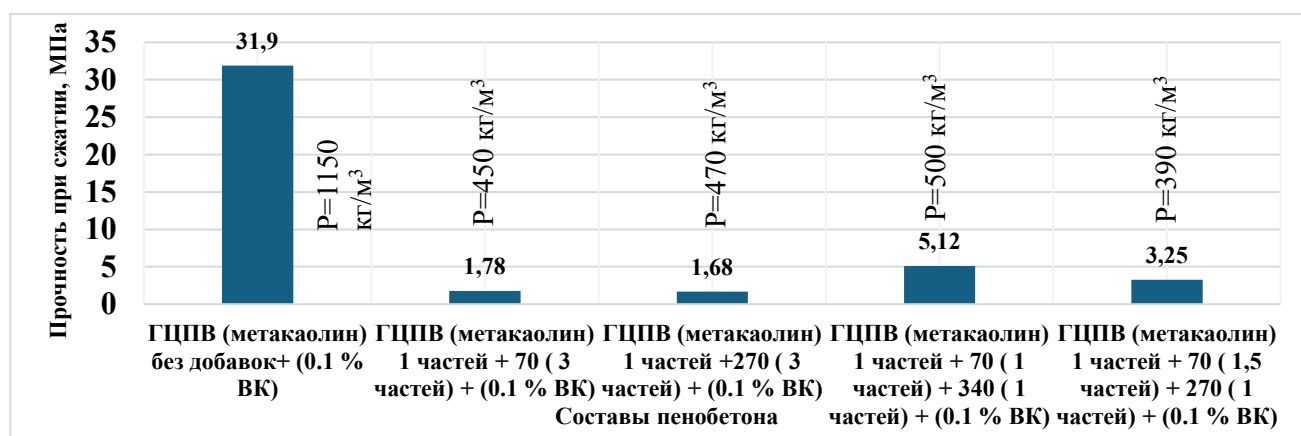


Рисунок 2 – Прочность при сжатии легкого бетона на ГЦПВ с пеностеклом (метакаолин)

Заключение

Разработанный состав легкого бетона с пеностеклом обладает низкой плотностью и удовлетворительными прочностными характеристиками. Впервые установлены зависимости между содержанием пеностекла и механическими характеристиками ГЦПВ, что позволяет целенаправленно регулировать плотность и прочность материала для различных областей применения. Определены оптимальные параметры использования различных марок пеностекла (PG 70 и PG 270) для достижения необходимых эксплуатационных характеристик легкого бетона. Такой материал может быть использован для теплоизоляционных и звукоизоляционных перегородок, а также в других строительных сферах, требующих легковесных решений.

Список литературы

1. Потапова Е.Н. ГЦПВ — как пример композиционного гипсового вяжущего // Alitinform. – 2021. - № 2 (63). - С. 56-72.

2. Potapova E., Kyaw Nian A., Tsvetkova E., Fischer H. Modification of the structure of gypsum-cement-pozzolanic binder // MATEC Web of Conferences. - 2020. - 329. - 04007.

3. Чернышева Н.В. Стеновые материалы повышенной водостойкости на композиционном гипсовом вяжущем / Н.В. Чернышева // Промышленное и гражданское строительство. 2014. № 8. С. 57–60.

4. F. Iucolano. Hemp as eco-friendly substitute of glass fibres for gypsum reinforcement: impact and flexural behaviour / Iucolano F., Boccarusso L., Langella A. // Compos. Part B Eng. 2019. Vol. 175. 107073.

5. ГОСТ 25820-2021. Бетоны легкие. Технические условия. М.: Издательство стандартов. 2021. 5 с.

6. Волженский А.В. Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, бетоны и изделия / А.В. Волженский, В.И. Стамбулко, А.В. Ферронская. – М.: Стройиздат, 1971. - 318 с.

УДК 666.9.015.23

Аунг Чжо Чжо, Мин Хеин Хтет, Потапова Е.Н., Рудомазин В.В.

Свойства сульфоалюминатного цемента, модифицированного минеральными добавками

Аунг Чжо Чжо – магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; e-mail: aungkyawkyaw10102014@gmail.com

Мин Хеин Хтет – аспирант обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; e-mail: silver.coconut555@gmail.com

Потапова Екатерина Николаевна – д.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; e-mail: potapova.e.n@muctr.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Рудомазин Виктор Викторович – начальник отдела

Федеральное государственное автономное учреждение «Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики», Россия, Москва, Стремянный переулок д.38.

В статье рассмотрено влияние минеральных добавок (золы-уноса и доменного гранулированного шлака) на водопотребность, сроки схватывания и механическую прочность сульфоалюминатного цемента. Проведенные исследования показали, что использование минеральных добавок позволяет снизить водопотребность цемента, ускоряет или замедляет процессы гидратации, а также оказывает значительное влияние на развитие прочности. Оптимальные комбинации добавок позволили достичь улучшенных характеристик по сравнению с чистым сульфоалюминатным цементом.

Ключевые слова: сульфоалюминатный цемент, водопотребность, сроки схватывания, прочность, зола-унос, шлак

Properties of calcium sulfoaluminate cement modified with mineral additives

Aung Kyaw Kyaw¹, Min Hein Htet.¹, Potapova E.N.¹, Rudomazin V.V.²

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

²Research Institute “Environmental Industrial Policy Centre”, Moscow, Russian Federation

The article considers the effect of mineral additives (fly ash and slag) on water consumption, setting time and mechanical strength of sulfoaluminate cement (SAC). Studies have shown that the use of mineral additives changes the water consumption of cement, accelerates or slows down the hydration processes, and also has a significant impact on the development of strength. Optimal additive compositions have made it possible to achieve improved performance compared to pure SAC.

Keywords: sulfoaluminate cement, water consistency, setting time, strength, fly ash, slag

Введение

В условиях усиливающегося внимания к экологическим аспектам строительной отрасли, особое значение приобретают исследования новых видов вяжущих материалов, позволяющих сократить выбросы углекислого газа и повысить эффективность использования ресурсов. Одним из таких материалов является сульфоалюминатный цемент (САЦ), который отличается высокой экологичностью благодаря пониженной температуре обжига (около 1250°C), что значительно снижает энергозатраты и углеродный след по сравнению с портландцементом [1]. Кроме того, САЦ обладает комплексом положительных эксплуатационных характеристик: высокой скоростью набора прочности, низкой усадкой при твердении и повышенной стойкостью к воздействию агрессивных сред, что обусловлено активным образованием этtringита и гидросиликатов кальция в процессе гидратации [2,3].

Сульфоалюминатный клинкер, в свою очередь, является важным компонентом в производстве гидравлических вяжущих материалов, таких как цементы и бетоны. Традиционно он синтезируется из природных сырьевых материалов, которые являются ограниченными ресурсами и требуют значительных энергозатрат на добычу и переработку. С использованием промышленных отходов для синтеза

сульфоалюминатного клинкера можно достичь двух основных целей: снижения негативного воздействия на окружающую среду и уменьшения использования природных ресурсов [4]. Для дальнейшего улучшения свойств и экологичности САЦ широко исследуется включение промышленных побочных продуктов, таких как гранулированный доменный шлак (ДГШ) и зола-унос (ЗУ). ДГШ является латентно гидравлическим материалом, богатым кальцием и кремнезёмом. В композиции с САЦ, который вступает в реакцию с гидроксидом кальция, образующимся при гидратации, что приводит к дополнительному образованию геля кальций-силикат-гидрата (C-S-H) и способствует долговременной прочности и улучшению стойкости, особенно в агрессивных средах [5, 6]. Кроме того, шлак снижает пористость и улучшает микроструктуру цементного камня [6].

Зола-унос, являясь пуццолановым материалом, в основном состоит из реакционноспособных алюмосиликатов и также играет значительную роль при добавлении в САЦ. Она участвует во вторичных реакциях с гидроксидом кальция с образованием дополнительного C-S-H, что способствует уплотнению микроструктуры и улучшению долговременных механических характеристик. Кроме того, зола-унос улучшает удобоукладываемость и

снижает тепловыделение гидратации, что делает САЦ более подходящим для массивных бетонных конструкций [5, 7].

Результаты исследований свидетельствуют о том, что композиционные вяжущие САЦ с ДГШ и ЗУ позволяют не только сохранить присущие САЦ преимущества, такие как быстрый набор ранней прочности, но и повысить долговечность, стойкость к химическим воздействиям и позднюю прочность благодаря синергетическому эффекту этих добавок [6–8].

В настоящей работе систематически исследуется влияние ДГШ и ЗУ в различных концентрациях на физико-механические свойства САЦ. Оценке подвергались показатели нормальной плотности, сроков схватывания, прочности при изгибе и сжатии, а также плотности. Полученные результаты направлены на оптимизацию состава САЦ для создания устойчивых и долговечных строительных материалов.

Экспериментальная часть

В работе использовали сульфоалюминатный клинкер производства АО «Подольск-Цемент», золу уноса «Люберецкая ТЭЦ» и доменный гранулированный шлак «ООО Тулачермет-Сталь».

Таблица 1. Минералогический состав САЦ

САЦ	Содержание, %				
	C ₂ S	C ₃ A ₃ ·CŠ	CaSO ₄	C ₁₂ A ₇	C ₄ AF
	15	70	3	3	3

В качестве дополнительного цементного материала в цемент САЦ добавляли золу -уноса и

Таблица 2. Нормальная плотность и сроки схватывания исследуемых составов

Состав	Состав композиции	Нормальная плотность, %	Сроки схватывания, мин	
			начало	конец
1	100% САЦ	35,0	25	40
2а	95 % САЦ + 5 % Зола - унос	35,0	10	30
2б	90 % САЦ +10 % Зола - унос	35,0	19	32
2в	85 % САЦ +15 % Зола - унос	34,8	14	29
2г	80 % САЦ +20 % Зола - унос	34,4	18	33
3а	95 % САЦ + 5 % Шлак	35,3	22	40
3б	90 % САЦ +10 % Шлак	35,5	24	43
3в	85 % САЦ +15 % Шлак	35,8	16	40
3г	80 % САЦ +20 % Шлак	36,0	25	41

При увеличении содержания шлака с 5 до 20 % наблюдается незначительное повышение нормальной плотности, что связано с мелкой дисперсностью шлака и его латентной гидравлической активностью, требующей дополнительного количества воды для инициации гидратации. В то же время добавление золы-уноса оказывает стабилизирующее влияние на водопотребность смеси благодаря сферической форме частиц и пуццолановой активности, способствующей улучшению упаковки частиц и снижению водоудерживающей способности. Таким образом, подтверждается, что введение шлака и золы-уноса, в отличие от метакеолина, не приводит к резкому увеличению водопотребности САЦ, что делает их практичными для применения без

доменный гранулированный шлак в количестве 0, 5, 10 и 20 %. Состав сульфоалюминатного цемента представлен на табл. 1.

Подготовка добавок включала этап дегидратации при температуре 105 °С в течение 24 ч для удаления влаги. После этого зола-унос и шлак измельчали в шаровой мельнице до состояния мелкодисперсного порошка. Полученные порошки просеивались через сито 008, что способствовало однородности цементных смесей и повышало реакционную способность добавок. Для оценки физико-механических свойств САЦ с минеральными добавками были проведены следующие испытания:

Нормальную плотность и сроки схватывания цементного теста определяли в малых образцах, прочность при изгибе и сжатии – на малых образцах 1х1х3 см по [9]. Определение предела прочности при сжатии производят на половинках балочек, полученных после испытания на изгиб.

В табл. 2 представлены результаты определения нормальной плотности и сроков схватывания сульфоалюминатного цемента с различным содержанием золы-уноса и доменного гранулированного шлака. Для контрольного состава САЦ без добавок нормальная плотность составила 35,0 %. Введение золы-уноса в количестве 5-10 % не изменяет нормальную плотность. При содержании золы-уноса 20 % водопотребность снижается до 34,4 %. В случае введения доменного гранулированного шлака происходит повышение водопотребности до 36,0 % (при введении 20 % ДГШ).

необходимости использования водоредуцирующих добавок.

Сроки схватывания для чистого САЦ составили: начало - 25 мин и конец - 40 мин. Введение минеральных добавок показало, что сроки схватывания изменяются в зависимости от концентрации добавки. При низких концентрациях шлака (5-10 %) сроки остаются стабильными. Шлак имеет более медленную скорость реакции с гидроксидом кальция что приводит к более постепенному увеличению прочности и сроки схватывания [10]. Введение золы-уноса в небольших количествах способствует незначительному ускорению начального схватывания, что объясняется эффектом заполнителя и улучшением дисперсности цементных частиц. Полученные результаты

согласуются с литературными данными о влиянии шлака и золы-уноса на водопотребность и сроки схватывания цементных систем [6,7].

Развитие прочности при изгибе и сжатии на 1, 3, 7 и 28 сут представлено на рисунках 2 и 3. Контрольный состав САЦ без добавок продемонстрировал высокую раннюю и долгосрочную прочность, достигая 64,2 МПа прочности при сжатии на 28 сут, что обусловлено быстрой гидратацией сульфоалюминатных фаз с образованием этtringита и гидросиликатов кальция.

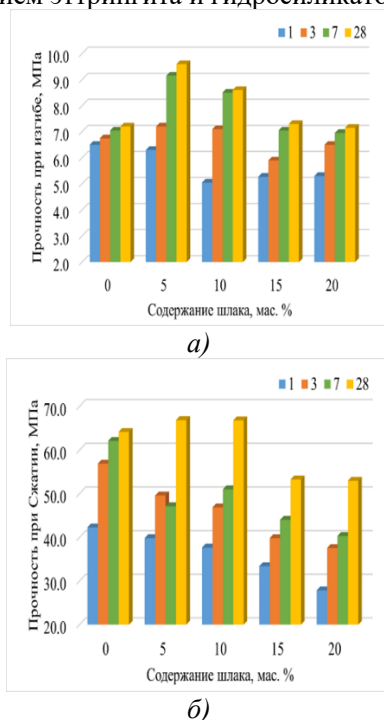
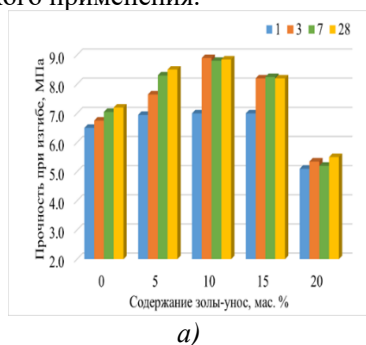
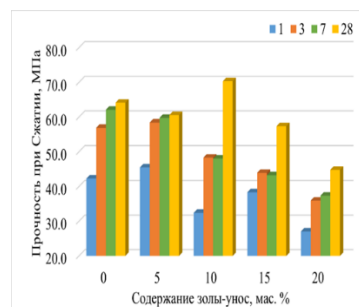


Рис. 1. Прочность САЦ с шлаком на изгибе(а) и сжатии (б)

При использовании шлака наблюдается, что в ранние сроки твердения прочность несколько снижается по сравнению с чистым САЦ. Однако к 28 сут прочность значительно возрастает, достигая 66,8 МПа при содержании 5 % шлака. Прочность при изгибе демонстрирует аналогичную тенденцию и достигает 8,6 - 9,6 МПа при добавлении 5-10 % шлака. Это связано с латентной гидравлической активностью шлака, проявляющейся в процессе твердения и способствующей дополнительному образованию C-S-H геля, что увеличивает прочность в долгосрочной перспективе. Таким образом, введение шлака поддерживает рост прочности на поздних стадиях, сохраняя при этом приемлемые показатели ранней прочности, что делает такие составы пригодными для практического применения.



а)



б)

Рис. 2. Прочность САЦ с золой уноса на изгибе(а) и сжатии (б)

В случае золы-уноса наблюдается стабильное увеличение прочности при изгибе на всех сроках твердения с ростом содержания добавки. Прочность при сжатии увеличивается при добавлении золы-уноса до 10 %, достигая 70 МПа на 28 сут, после чего наблюдается незначительное снижение. Данный эффект объясняется пуццолановой активностью золы-уноса, которая улучшает плотность структуры цементного камня за счет вторичных реакций гидратации. Важно отметить, что зола-унос способствует как раннему, так и долговременному развитию прочности, не ухудшая удобоукладываемость, что согласуется с данными других исследований о ее положительном влиянии на цементные материалы [7].

Сравнительный анализ показал, что наилучшие результаты продемонстрировали составы с содержанием 5 % шлака и 10 % золы-уноса. Оба состава обеспечили повышенные показатели прочности при сжатии (66,8 МПа и 70 МПа соответственно) на 28 сут и хорошие результаты прочности при изгибе. Эти оптимальные составы обеспечивают баланс между уплотнением микроstructures, кинетикой гидратации и механическими характеристиками.

Заключение

В настоящем исследовании систематически оценено влияние золы-уноса и доменного гранулированного шлака на свойства сульфоалюминатного цемента. Полученные результаты показали, что обе добавки способствуют улучшению эксплуатационных характеристик САЦ, не влияя негативно на его быстрое твердение. Добавление 10 % золы-уноса способствовало повышению как ранней, так и долгосрочной прочности на сжатие, достигая 70 МПа на 28 сут благодаря пуццолановой активности и уплотнению микроstructures. Введение 5 % шлака обеспечивало оптимальные результаты, повышая прочность до 66,8 МПа за счет латентной гидравлической активности шлака, особенно проявляющейся на поздних стадиях твердения. В целом, включение данных минеральных добавок не только улучшает механические свойства САЦ, но и способствует устойчивому развитию за счет использования промышленных побочных продуктов. Результаты подтверждают возможность эффективного применения шлака и золы-уноса в оптимальных составах для создания

высокоэффективных и экологически безопасных цементных композиций.

Список литературы

1. Scrivener K.L. Decarbonizing cementitious materials: The role of cement chemistry / K. L. Scrivener, A. Favier / Cement and Concrete Research, 2021. - V. 150.
2. Vance K. Engineering properties of calcium sulfoaluminate cement-based concretes / K. Vance, G. Sant, N. Neithalath / Construction and Building Materials, 2015. - V. 98. - P. 820–826.
3. Li G. Hydration mechanisms of calcium sulfoaluminate cements and their durability performance / G. Li, G. Walenta, E. Gartner / Journal of Sustainable Cement-Based Materials, 2020. - V. 9. - № 3. - P. 145–159.
4. Мин Хеин Хтет. Микроструктура сульфоалюминатного клинкера, синтезированного из промышленных отходов / Мин Хеин Хтет, Е.Н. Потапова, В.В. Рудомазии / Успехи в химии и химической технологии, 2024. - Т. 38. - № 2(281). - С. 57-60.
5. Shi C. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement / C. Shi, A. Jiménez, A.F. Palomo / Cement and Concrete Research, 2011. - Т. 41. - № 7. - P. 750–763.
6. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag / M. Ben Haha, G. Lothenbach, B. Le Saout, F. Winnefeld / Cement and Concrete Research, 2011. - Т. 41. - № 3. - P. 301–310.
7. Hemalatha T. A review on fly ash characteristics – Towards promoting high volume utilization in developing sustainable concrete / T. Hemalatha, A. Ramaswamy / Journal of Cleaner Production, 2017. - Т. 147. - P. 546 – 559.
8. Juenger M.C. Advances in alternative cementitious binders / M.C. Juenger, F. Winnefeld, J.F. Provis, J.H. Ideker / Cement and Concrete Research, 2011. - Т. 41. - № 12. - P. 1232–1243.
9. Макаров Н, А. Практикум по химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов/ Н. А. Макаров, Е. Н. Потапова., Д. О. Лемешев., А.И. Захаров., И. Н. Тихомирова., А.В. Беляков/Учебное пособие, Москва; Вологда: Инфра-Инженерия, 2025.- 288с
10. Мин Хеин Хтет. Влияние минеральных добавок на свойства сульфоалюминатного цемента / Мин Хеин Хтет, Е.Н. Потапова/Техника и технология силикатов, 2023. - Т.30. - № 4. - С. 328–333.

УДК 666.181.4

Виноградов Д.В., Веселов И.А., Шахгильдян Г.Ю., Сигаев В.Н.

Ионообменное упрочнение алюмосиликатного стекла и его внедрение в изделия конструкционной оптики

Виноградов Даниил Владимирович – студент бакалавриата 4 года обучения; vdvhostagedaniil@yandex.ru;

Веселов Иван Анатольевич – аспирант 1 года кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Шахгильдян Георгий Юрьевич – к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Сигаев Владимир Николаевич – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Исследовано термохимическое упрочнение алюмосиликатного стекла для конструкционной оптики авиационно-космического назначения. Стекло обрабатывали в расплаве KNO_3 при 440–480 °С в течение 1–48 часов. Влияние обработки на свойства стекла оценивали методами измерения микротвердости по Виккерсу, спектрофотометрии, магнитофотоупругости для измерения величины сжимающих напряжений и локального анализа двулучепреломления для определения глубины сжатого слоя, а также рентгенофлуоресценции для оценки катионного обмена. Установлена связь температурно-временных параметров ионного обмена с изменением структурно-механических и оптических свойств стекла.

Ключевые слова: алюмосиликатное стекло, ионообменное упрочнение, изделия конструкционной оптики

Ion-exchange hardening of aluminosilicate glass and its introduction into structural optics products

Vinogradov D.V., Veselov I.A., Shakhgildyan G.Yr., Sigaev V.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The thermochemical hardening of aluminosilicate glass for structural optics for aerospace purposes has been studied. The glass was processed in a KNO_3 melt at 440–480 °C for 1–48 hours. The effect of processing on glass properties was assessed by Vickers microhardness measurement, spectrophotometry, magnetophotoelasticity to measure compressive stresses, and local birefringence analysis to determine the depth of the compressed layer, as well as X-ray fluorescence to evaluate cation exchange. The link between the temperature-time parameters of ion exchange and changes in glass's structural, mechanical, and optical properties was revealed.

Key words: aluminosilicate glass, ion-exchange hardening, structural optical components

Введение

Изделия конструкционной оптики (ИКО) активно применяются в авиации и космонавтике [1]. Стекло является основным материалом для создания ИКО, поэтому улучшение оптических и прочностных характеристик стекла являются важными задачами современного оптического материаловедения. Термохимическое упрочнение, или ионный обмен, является наиболее распространенным методом повышения прочности стекол для создания ИКО сложной геометрической формы, при этом другие возможные способы повышения прочности стекол, такие как воздушная или водная закалка, не всегда удовлетворяют требованиям, предъявляемым к ИКО [2]. В этой связи разработка режимов ионного обмена стекол, которые будут обеспечивать значительное увеличение прочностных характеристик этого материала, при сохранении оптической прозрачности, является актуальной задачей.

Современные исследования в области ионного обмена стекол для ИКО концентрируются на изучении стекол алюмосиликатной системы. Так, в исследовании Селин Рагоен и др. [3] о влиянии содержания Al_2O_3 на свойства стекол, упрочненных ионным обменом, указывается, что стекла с повышенным содержанием Al_2O_3 обладают большим потенциалом для достижения наилучших прочностных характеристик, чем натриевосиликатные стекла. Эта особенность, в том числе, объясняется тем, что с увеличением

содержания Al_2O_3 в стекле возрастает температура стеклования T_g (в рассматриваемой работе значение T_g стекла системы Na_2O-SiO_2 находится на уровне 500 °С, введение в состав 15 мол. % Al_2O_3 приводит к повышению T_g на 100 °С). Зная, что увеличение разницы между температурой стеклования и температурой проведения ионного обмена (T_{ex}) повышает величину образующихся в поверхностном слое стекла сжимающих напряжений, можно сделать вывод о том, что с повышением количества Al_2O_3 возрастает и величина сжимающих напряжений, за счет которых и увеличивается прочность стекла, что было экспериментально доказано в работе [3]. Также перспективность использования алюмосиликатных стекол, упрочненных термохимическим способом, описана в работе Бруно Нуньеса и др. [4]. Авторы исследовали свойства стекол системы $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ и установили, что в данной системе стекла обладают высокими показателями физико-механических свойств, которые дают возможность для их применения в качестве материала для экранов различных электротехнических приборов. Ионный обмен подходит и для повышения твердости ситаллов алюмосиликатной системы: так, авторы работы [5] продемонстрировали возможность повышения значений микротвердости прозрачных ситаллов, полученных в системе $ZnO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$, содержащих до 7 мол. % Na_2O , что демонстрирует универсальность метода.

Экспериментальная часть

В работе было проведено упрочнение методом ионного обмена полированных пластин алюмосиликатного стекла размером $15 \times 15 \times 3$ мм. Ионный обмен проводили при различных температурно-временных режимах (440, 450, 460, 480 °C в течение 1, 6, 24, 48 ч), используя печь сопротивления с фехрелевыми нагревателями, металлическую ванну с расплавом KNO_3 и металлическую сетку для погружения образцов в расплав.

В дальнейшем у термохимически упрочненных и исходных образцов стекла измеряли микротвердость по Виккерсу, в соответствии с ГОСТ 9450-76, с помощью микротвердомера HVS-1000. Измерение для каждого образца проводили 10 раз, после чего полученные результаты усредняли. Полученные данные (рис. 1) демонстрируют повышение значений микротвердости исследуемого стекла с $5,75 \pm 0,13$ ГПа (для исходного стекла) до $8,05 \pm 0,2$ ГПа (для стекла, упрочненного в течение 48 ч при 450 °C). Наблюдается выход значений на плато при длительности ионного обмена в 6 ч для трех исследуемых температурных режимов (450, 460, 480 °C). Обработка стекол при минимальной температуре (440 °C) дает нелинейную зависимость: сначала происходит резкое возрастание значений микротвердости (до $7,34 \pm 0,20$ ГПа при выдержке в течение 1 ч), а затем снижение до $6,89 \pm 0,15$ ГПа. По всей видимости, температура обработки, равная 440 °C, недостаточна для эффективного процесса диффузии и с увеличением времени глубина проникновения ионов K^+ слабо растет для необходимого повышения величины сжимающих напряжений.

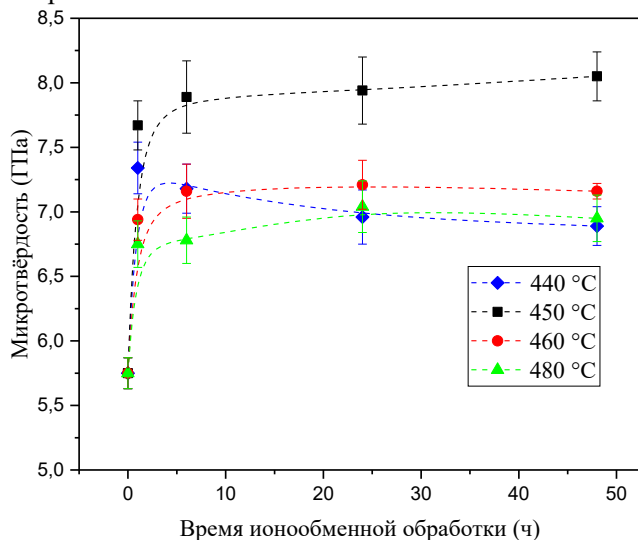


Рис. 1. Зависимость значений микротвердости исследуемых стекол от времени ионообменной обработки при 440 (ромбы), 450 (квадраты), 460 (круги) и 480 °C (треугольники). Линии проведены для визуализации

Исходные и упрочненные в течение 48 ч при различных температурах (440, 450, 460, 480 °C) образцы стекла были исследованы на сканирующем двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-3600

при комнатной температуре в диапазоне волн 300–1000 нм. Результаты показали, что термохимическое упрочнение незначительно влияет на коэффициент светопропускания (T). Так, в сравнении с исходным, наибольшее снижение T (до 1,21 %) наблюдается в диапазоне от 330 до 480 нм для образцов, обработанных при 480 °C. С уменьшением температуры влияние ионного обмена на T уменьшается. При этом, для образцов стекол, упрочненных при оптимальном температурном режиме (450 °C), максимальное снижение T не превышает 0,57 % и также относится к диапазону от 330 до 480 нм, что является допустимым отклонением от коэффициента пропускания для исходного стекла.

Для определения параметров распределения сжимающих напряжений проведено упрочнение образцов по следующим температурно-временным режимам: 440, 450, 460, 480 °C в течение 1, 6, 48 ч и были измерены глубины сжатого слоя при помощи количественного микроанализа двулучепреломления на основе системы Abrio (методика работы системы описана в работе [6]). Измерения проводили, используя поляризационный микроскоп Olympus BX61, включающий универсальный жидкокристаллический компенсатор. Образцы представляли собой плоскопараллельные полированные пластинки, с размерами: $15 \times 3 \times 3$ мм, у которых с двух торцов «снят» упрочнённый слой путем механической полировки. С повышением длительности процесса термохимического упрочнения глубина распределения сжимающих напряжений растет, достигая максимальной величины (124,5 мкм) при температуре 480 °C и длительности 48 часов. Полученные зависимости значений глубины слоя от времени упрочнения приведены на рис. 2. Как можно видеть, эти данные согласуются с тем, что при увеличении длительности процесса ионного обмена повышаются значения микротвердости (рис. 1).

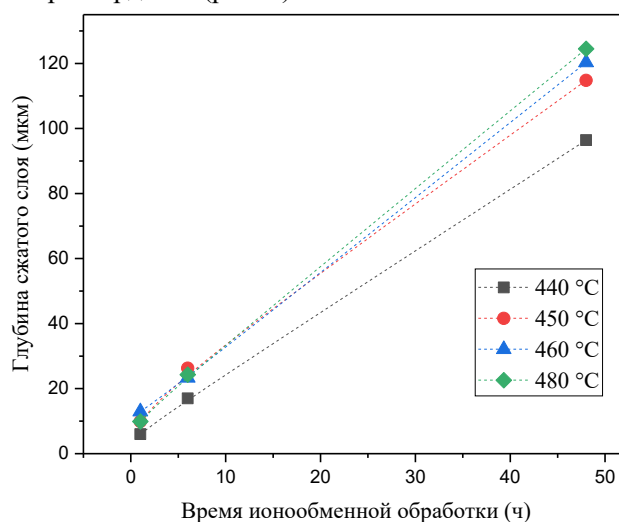


Рис. 2. Зависимость глубины распределения сжимающих напряжений от времени ионообменной обработки у алюмосиликатных стекол, упрочненных при 440 (квадраты), 450 (круги), 460 (треугольники) и 480 °C (ромбы). Линии проведены для визуализации

Также для образцов, упрочненных по следующим температурно-временным режимам: 440, 450, 460, 480 °C в течение 1, 6, 24, 48 ч, были определены значения сжимающих напряжений (рис. 3) с помощью полярископа рассеянного света. Установлено, что для температур 450, 460, 480 °C ионный обмен в течение 1 ч приводит к образованию сжимающих напряжений с величинами равными 139 ± 23 , 157 ± 29 и 131 ± 33 МПа соответственно, при увеличении длительности обработки до 6 ч наблюдается падение значений (82 ± 22 , 139 ± 25 и 104 ± 19 МПа соответственно). Дальнейшее увеличение продолжительности ионообменной обработки приводит к резкому возрастанию величин сжимающих напряжений (до 200 ± 36 , 195 ± 16 и 189 ± 19 МПа соответственно). Наибольшая величина сжимающих напряжений наблюдается при ионном обмене по режиму 450 °C в течение 48 ч. Для образцов, упрочненных при 440 °C наблюдается обратная тенденция: величина сжимающих напряжений для этих образцов проходит через максимум (150 ± 39 МПа), соответствующий 24-часовой обработке, и после этого снижается до 115 ± 18 МПа. Эти особенности в зависимости величины сжимающих напряжений от длительности ионного обмена, для стекол, упрочненных при 440 °C, соотносятся с особенностями зависимости микротвердости от времени ионообменной обработки для этой температуры (рис. 1). При этом, температурные режимы 450, 460 и 480 °C обладают общей тенденцией в обеих зависимостях с изломом при длительности в 6 ч. В этой связи можно подчеркнуть влияние величины сжимающих напряжений на микротвердость исследуемых стекол.

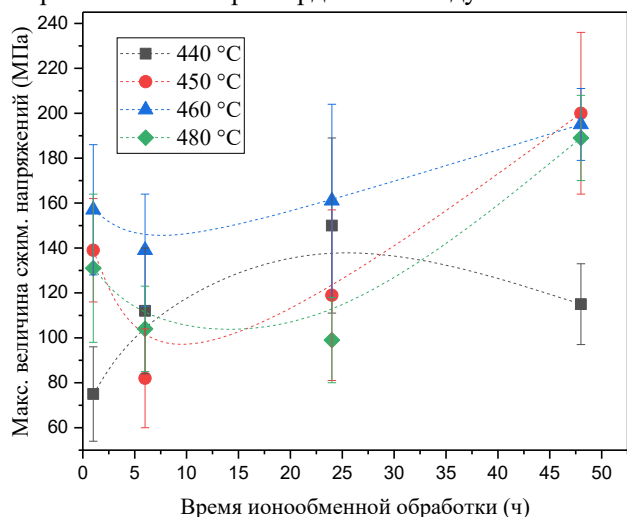


Рис. 3. Зависимость максимальной величины сжимающих напряжений от времени ионообменной обработки у алюмосиликатных стекол, упрочненных при 440 (квадраты), 450 (круги), 460 (треугольники) и 480 °C (ромбы). Линии проведены для визуализации

С помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа (далее РФЛА) была определена степень ионного обмена (отношение концентрации ионов K^+ (C_K) к сумме концентраций ионов K^+ и Na^+ ($C_K + C_{Na}$)) в образцах стекла, упрочненных в течение 48 часов

для разных температур (рис. 3). Степень ионного обмена, зависит от температуры, поэтому с ее повышением в расплаве калиевой селитры наблюдается тенденция увеличения содержания калия с взаимным снижением содержания натрия в поверхностных слоях стекла. Данная зависимость может объяснять пониженные значения глубины сжатого слоя для образцов, упрочненных при 440 °C (рис. 2), по сравнению результатами упрочнения при более высоких температурах (450, 460, 480 °C).

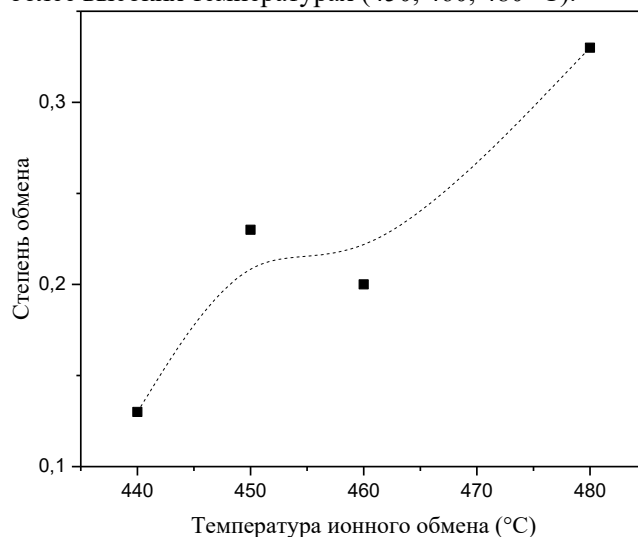


Рис. 4. Зависимость степени ионного обмена от температуры для стекол, упрочненных в течение 48 часов. Линии проведены для визуализации

Заключение

Проведенные исследования позволили определить оптимальные параметры термохимического упрочнения алюмосиликатного стекла, при которых достигается значительное повышение микротвердости без ухудшения оптических характеристик. Наиболее эффективным является режим ионного обмена при температуре 450 °C

в течение 48 часов: микротвердость стекла возрастает с $5,75 \pm 0,13$ до $8,05 \pm 0,2$ ГПа, при этом снижение коэффициента светопропускания не превышает 0,57 %. Установлено, что при температурах 450–480 °C эффект повышения микротвердости достигает плато уже через 6 часов обработки, что позволяет варьировать длительность процесса без значительной потери прочности. Глубина формирующегося сжимающего слоя увеличивается с ростом температуры и времени выдержки, достигая максимальных значений при 480 °C. Однако величина сжимающих напряжений имеет наибольшие значения при 450 °C. Данные рентгенофлуоресцентного анализа о степени ионного обмена подтверждают корреляцию между температурой обработки и замещением ионов Na^+ ионами K^+ в поверхностных слоях стекол. В совокупности результаты подтверждают высокую эффективность разработанного подхода к упрочнению стекла, обеспечивающего сохранение его оптической прозрачности и пригодность для применения в

производстве конструкционной оптики сложной геометрии.

Список литературы

1. Конструкционная оптика / М.А. Артюхина, С.Р. Бекмухамедова, В.А. Брест, под ред. В.Ф. Солинова. М.: АБ «Интер», 2017. 284 с.
2. Бутаев А. М. Прочность стекла. Ионнообменное упрочнение. Махачкала: Изд-во ДГУ, 1997. 133 с.
3. Ragoen C. et al. Effect of Al_2O_3 content on the mechanical and interdiffusional properties of ion-exchanged Na-aluminosilicate glasses //Journal of Non-Crystalline Solids. 2017. Т. 458. С. 129-136.
4. Nunes B. et al. Mechanical properties of ion-exchanged alkali aluminosilicate glass //International Journal of Applied Glass Science. 2023. V. 14. No. 1. P. 155-164.
5. Веселов И. А., Наумов А. С., Савинков В. И., Федотов С. С., Алексеев Р. О., Игнатъева Е. С., Шахгильдян Г. Ю., Сигаев В. Н. Ионнообменное упрочнение стекол ситаллообразующей системы $\text{ZnO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с повышенным содержанием Na_2O / Стекло и керамика. 2024. Т. 97, № 1. С. 14 – 22.
6. Количественный микроанализ двулучепреломления: учебно-методическое пособие / сост. С. С. Федотов, А. С. Липатьев, Т. О. Липатьева, С. И. Стопкин, В. Н. Сигаев. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2024. 36 с.

УДК 666.952.1

Глушко В.А., Бурлов И.Ю.

Сравнительная характеристика титаносодержащих шлаков разной скорости охлаждения

Глушко Виктория Алексеевна - магистр 1 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, glushko.v.a@muctr.ru;

Бурлов Иван Юрьевич - к.т.н., доцент, заведующий кафедрой химической технологии композиционных и вяжущих материалов.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Работа посвящена исследованию возможности применения доменного гранулированного шлака (ДГШ) Нижнетагильского металлургического комбината в производстве добавочных цементов. В цель настоящей научно-исследовательской работы входит характеристика свойств доменных титаносодержащих шлаков и изучение возможности их применения в производстве вяжущих материалов.

Ключевые слова: титаносодержащий шлак, прочностные характеристики, шлакопортландцемент, гидратированный шлак, вяжущие свойства.

Application of cement quality improvers as grinding aids

Glushko V.A.¹, Burlov I.I.¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The work is devoted to the study of the possibility of application of blast-furnace granulated slag (BFS) of Nizhny Tagil Iron and Steel Works in the production of additive cements. The aim of this research work is to characterise the properties of blast-furnace titanium-containing slags and to study the possibility of their application in the production of binding materials.

Keywords: titanium-containing slag, strength characteristics, Portland slag cement, hydrated slag, binding properties.

Введение

Согласно современным исследованиям, правильное использование шлаков черной металлургии может значительно снизить негативные последствия для окружающей среды, а также открыть новые возможности для их применения в технологических процессах. Это будет способствовать переходу от линейной экономики к циклической, где все ресурсы используются эффективно и максимально продлевается их жизненный цикл.

Несмотря на существующие достижения, проблемы утилизации отходов черной металлургии и применение активных добавок в цементном производстве все еще требуют тщательного изучения и оптимизации. В последнее время активно обсуждается возможность использования шлаков в строительной индустрии, а также в качестве добавок к цементу, что открывает новые горизонты для циклической экономики [1].

Существует значительное число исследований, подтверждающих преимущества использования активных добавок в производстве цемента [2]. Цемент является одним из основных строительных материалов, его производство связано с высокими расходами энергии и значительными выбросами углекислого газа. Введение активных добавок, таких как шлаки или пуццоланы, может значительно снизить влияние новых ресурсов в производственный процесс и уменьшить экологический след цементной продукции. Эти добавки не только увеличивают прочностные характеристики конечного продукта, но и обогащают

его функциональные свойства, что делает его более устойчивым к неблагоприятным внешним условиям [3] [4].

Современные подходы к переработке и утилизации отходов черной металлургии предполагают использование инновационных технологий и методов, которые позволяют не только снизить количество отходов, но и повысить их добавленную стоимость. Разработка новых способов вторичного использования шлаков и активных добавок в цементном производстве имеет не только экономическую, но и экологическую значимость [5].

В цель настоящей научно-исследовательской работы входит характеристика доменных титаносодержащих шлаков разной степени охлаждения и изучение возможности их применения в производстве вяжущих материалов.

Экспериментальная часть

Образцы титаносодержащего шлака АО «ЕВРАЗ НТМК» от доменного передела железорудного концентрата уральских титаномагнетитовых руд Качканарского месторождения. Исходные образцы отличаются способом кристаллизации. Образец № 1 получен при послойном сливе шлака в траншею и при охлаждении его водой (далее – шлаки с быстрой кристаллизацией), образец № 2 – шлаковые корки, оставшиеся в чаше после слива жидкой части (далее – шлаки с медленной кристаллизацией) [6].

Для эффективного использования в цементе шлаки должны содержать активные компоненты, такие как силикаты (например, алит, белит) и алюмосиликаты.

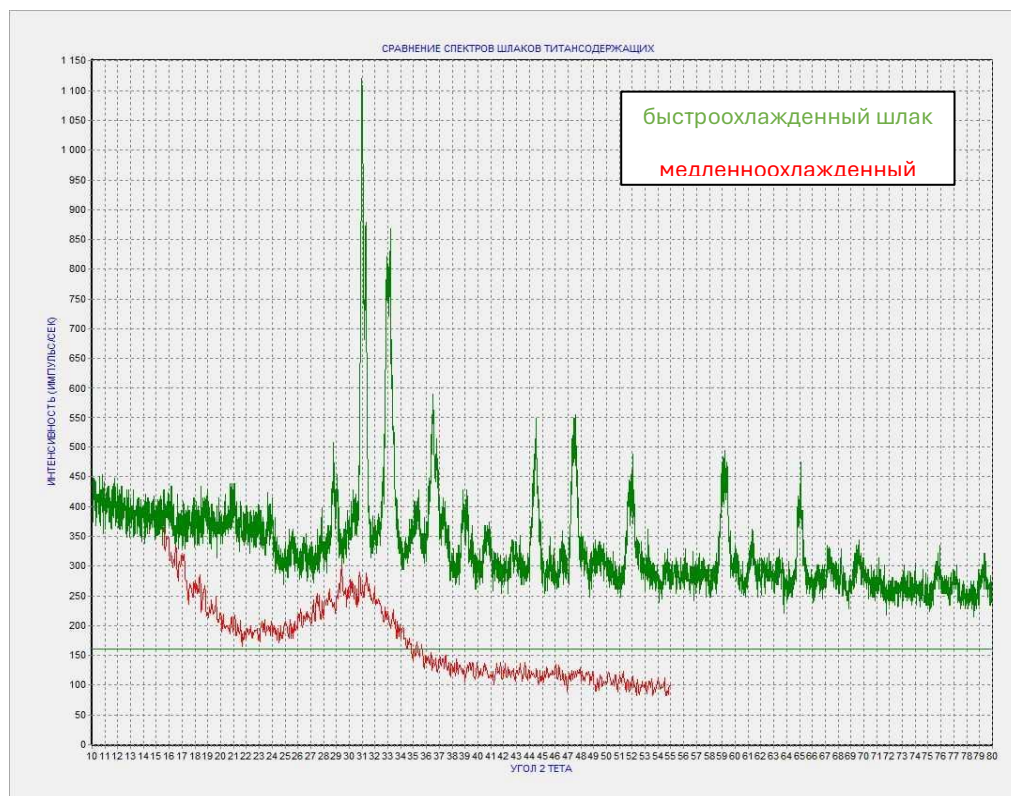


Рисунок 1. Сравнительная диаграмма РФА быстро- и медленноохлажденных шлаков

Исследование рентгенофазовым анализом показало, что при медленном охлаждении шлака наблюдается четкая кристаллизация минералов (геленит, белит, перовскит). При быстром охлаждении большая часть вещества находится в аморфном состоянии без четкой кристаллизации, хотя присутствуют те же зачатки вышеуказанных минералов.

Исследуемые шлаки, содержат высокие уровни оксидов кальция (CaO), кремния (SiO_2) и алюминия

(Al_2O_3), что позволяет сделать предположение о наличии гидравлической активности. Высокое содержание белита и геленита способствует увеличению прочности конечного продукта (рис. 1).

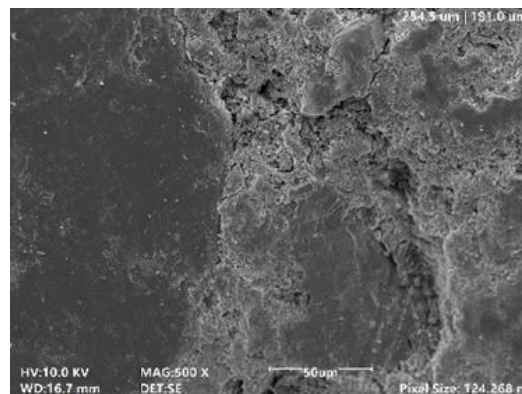
Основной фазой (матрицей) является акерманит-геленит, которая составляет ~ 65 %. Титансодержащей фазой является перовскит ~ 26 %. Химический и фазовый составы всех исследованных образцов аналогичные, содержание TiO_2 составляет ~ 10,5 % (таб. 1).

Таблица 1. Химический состав титаносодержащих шлаков

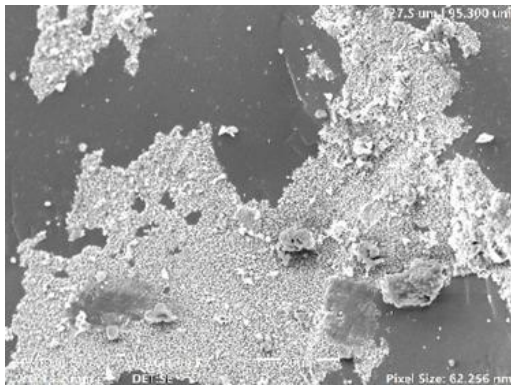
Способ кристаллизации	Содержание, масс. %												
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	$\text{Fe}_{\text{общ}}$	MnO	P	S	C	Zn	Cr_2O_3	TiO_2	V_2O_5
Быстрая (охлажденный водой)	25,19	16,16	32,50	12,40	0,50	0,69	0,006	0,37	0,021	0,002	0,014	10,46	0,33
Медленная (охлажденный в ковше)	24,80	14,94	29,29	12,71	4,70	0,60	0,012	0,48	0,280	0,002	0,019	10,74	0,43

Кристаллическая структура шлака плотная, имеется закристаллизованность в медленноохлажденном образце и стеклофаза в быстроохлажденном. В основном титановые включения представлены орторомбическими кристаллами перовскита (рис. 2).

Для подтверждения соответствия физико-механических качеств нормативным документам и требованиям к минеральным добавкам были проведены испытания на плотность, тонкость помола, удельную поверхность и влажность.



a)



б)

Рисунок 2. Структура быстроохлажденного (а) и медленноохлажденного (б) шлака

Титаносодержащие шлаки с влажностью порошка 0,22 %, истинной плотностью – 2,757 г/см³ (образец № 1) и 2,981 г/см³ (образец № 2); тонкостью помола менее 80 мкм; остатком на сите 12 % (образец № 1) и 15 % (образец № 2); удельной поверхностью 3100 м²/кг (образец № 1) и 2800 м²/кг (образец № 2) демонстрируют хорошие эксплуатационные свойства для применения материала как АМД [7].

Гидравлическая активность шлаков была определена затворением мелкоизмельченного шлака водой и проведением испытаний на прочность в 1, 7, 14 и 28 сут.

Исследования физико-механических свойств гидратированного шлака показали, что у образцов существуют схожие сроки схватывания и заниженная нормальная густота. По прошествии 28 сут. прочностные характеристики быстроохлажденного шлака на изгиб и сжатие достигли соответственно 1,05 и 8,35 МПа, медленноохлажденного - 2,06 и 10,06 МПа, что гарантирует нам возможность применения в производстве шлакопортландцемента.

Заключение

Доменные шлаки разной степени охлаждения продемонстрировали гидравлическую активность, что позволяет классифицировать их как АМД. Это свидетельствует о высоком потенциале данного шлака как качественной добавки для вяжущего материала [8]. Благодаря своей химической природе и наличию активных минералов, шлак способен затворяться и образовывать прочные связи в

цементной матрице, а также, позволяет протекать пуццолановым реакциям в цементном камне.

Дальнейшие работы будут сгруппированы вокруг разработки составов добавочных цементов, в которых доменный шлак будет использоваться как активная минеральная добавка. Это направление позволит улучшить состав цементных материалов, увеличивая их прочность и долговечность, а также потенциально снижая выбросы углекислого газа при производстве.

Список литературы

1. Silva M. F. C. C., Neves P. G. T. H. The hydration of slag and its effect on the properties of blended cements / Cement and Concrete Composites. - 2018. - Vol. 90. - P. 17-24.
2. Бердов Г. И., Ильина Л. В., Машкин Н. А. Влияние минеральных добавок на свойства цементных материалов/Современные наукоемкие технологии. - 2011. - № 1. - С. 49-52.
3. Almeida A. K. L. B., Ferreira D. A. M. Hydration kinetics of blast furnace slag cement: Effects of the mineralogical composition/Construction and Building Materials. - 2019. - Vol. 202. - P. 134-142.
4. Martins R. M. de A. A., Nascimento L. F. R. A. Influence of slag and fly ash on the hydration of cement / Journal of Building Engineering. - 2020. - Vol. 29. - Article 101-112.
5. Piatak N. M., Ettler V. (Eds.) Metallurgical Slags: Environmental Geochemistry and Resource Potential. — Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2021. - 306 p. - (Chemistry in the Environment Series, No. 2). - ISBN 978-1-78801-887-6.
6. Смирнов Л. А., Кошкарров Д. А., Заякин О. В., Миронов К. В., Крашенинин А. Г., Форшев А. А., Калимулина Е. Г. Состав и свойства титаносодержащих доменных шлаков/Материалы конференции «Современные проблемы металлургии». - Екатеринбург: УрФУ, 2020. - С. 45-52.
7. ГОСТ 3476–2019. Шлаки доменные и электротермофосфорные гранулированные для производства цементов. - Введ. 2020-03-01. - М.: Стандартинформ, 2019. - 12 с.
8. Потапова Е. Н., Манушина А. С., Зырянов М. С., Урбанов А. В. Методы определения пуццолановой активности минеральных добавок / Успехи в химии и химической технологии. -2019. - Т. 14, № 3. - С. 67-73.

УДК 621.762

Головко В.В., Сажнев М.П., Анисимов В.В., Макаров Н.А., Абдурахимова А.У.

Совершенствование технологии корундовых бронематериалов, модифицированных добавками эвтектического состава

Головко Василий Васильевич – студент группы Н-48; terfer36@yandex.ru

Сажнев Михаил Павлович – студент группы Н-48; MiSaXa47@yandex.ru

Анисимов Валерий Валериевич – к.т.н., доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; anisimov.v.v@muctr.ru

Макаров Николай Александрович – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров; makarov.n.a@muctr.ru

Абдурахимова Азиза Уразалиевна – к.т.н., доцент, декан единого деканата филиала РХТУ им. Д.И.

Менделеева в г. Ташкенте, Республика Узбекистан

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

В статье рассмотрены возможности совершенствования свойств керамики ВК-94-1 за счет использования добавок частично стабилизированного диоксида циркония

Ключевые слова: корунд, спекание, эвтектическая добавка, диоксид циркония

Improvement of the technology for corundum-based armor materials, modified with eutectic additives

Sazhnev M.P.¹, Golovko V.V.¹, Anisimov V.V.¹, Makarova N.A.¹, Abdurachimova A.U.²

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Tashkent, Russian Federation

The article discusses the possibilities of improving the properties of VC-94-1 ceramics by using additives of partially stabilized zirconium dioxide.

Keywords: corundum, sintering, eutectic additive, zirconium dioxide

Введение

На основе оксида алюминия $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ существует много составов для изготовления технической керамики. Полиморфная модификация альфа корунда, представляет собой тугоплавкое соединение, кристаллизующееся в тригональной сингонии (пространственная группа $R\bar{3}c$) [1]. Обладает высокой твердостью - 9 по шкале Мооса и широкой запрещенной зоной $\sim 8,8$ эВ [2–4]. Как и большинство видов керамики составы с $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладают высокими параметрами химической и термической стойкости [5]. Вышеперечисленные свойства делают корундовую керамику весьма распространенной, а также выгодной с экономической точки зрения в силу дешевизны исходного сырья. Примером изделий могут послужить абразивные материалы, огнеупоры, бронезлементы такие как легкие бронезилеты или в качестве покрытия тяжелой техники. Составы с добавлением циркония отличаются высокой биосовместимостью с человеческим телом, что делает их необходимым материалом для изготовления протезов и имплантов [6 - 8]. В последние годы активно исследуются возможности использования пористого оксида алюминия в сенсорных системах и в качестве матрицы для наноструктурированных материалов [9, 10].

Корундовые составы часто используют для изготовления брони, что обусловлено износостойкостью, трещиностойкостью, хорошими параметрами прочности, баллистической устойчивостью и твердостью до 20 ГПа по Виккерсу [11, 12]. К недостаткам можно отнести высокие температуры для обжига, для плотного спекания бронекерамики требуется температура обжига,

составляющая 1700–1800 °С при содержании глинозема более 98 мас. %, что приводит к высоким энергозатратам. Введение добавок эвтектического состава позволяет сокращать расходы энергии для производства бронекерамики и улучшать различные механические и физические параметры конечных изделий, к перспективным методам можно отнести повышение трещиностойкости материала без снижения твердости [13].

Модифицирующие компоненты введенные в состав шихты позволяют изменить микроструктуру материала с улучшением механических свойств. Распространенными добавками являются оксиды циркония, иттрия и магния или их комбинации, формирующие эвтектическую систему [14]. Исследования показывают, что такие добавки способствуют образованию упрочняющих фаз при термообработке, а также подавлению роста зерен, что приводит к увеличению прочности на изгиб (до 600–800 МПа) и ударной стойкости материала. Применение модифицирующих компонентов является актуальным методом для контролируемого изменения свойств бронекерамики, например повышение баллистической эффективности устойчивости к многократным ударным воздействиям [15].

Цель работы: исследование влияния добавки диоксида циркония ZrO_2 на фазовый состав и механические свойства корундовой бронекерамики, а также оптимизация технологических параметров синтеза и термообработки для достижения максимальных показателей прочности и ударной стойкости.

Экспериментальная часть

Линейную усадку определяли с помощью цифрового штангенциркуля. Среднюю плотность ($\rho_{\text{ср}}$), открытую пористость (P_0) и водопоглощение (W) определяли методом гидростатического взвешивания.

Предел прочности при трехточечном изгибе образцов керамики определяли на разрывной машине FM - 500. Расстояние между опорами для образцов всех видов составляло 25 мм. Для проведения прочности использовали балочки размером 40×4×4 мм. В качестве временной технологической связки для полусухого прессования использовали 5 мас. % раствор поливинилового спирта, который вводили 40 % от массы шихты. Пресспорошок протирали через сито №1 и использовали для дальнейшего формования.

Образцы формовали методом одноосного двухстороннего полусухого прессования при давлении 100 МПа.

Обжиг осуществлялся в воздушной среде по следующему режиму:

1. Подъем температуры до заданной температуры со скоростью 3 °С / мин;
2. Выдержка при максимальной температуре – 2 часа;
3. Охлаждение до температуры 850 °С со скоростью 3 °С / мин;
4. Выдержка при температуре 850 °С - 5 часов;
5. Охлаждение вместе с печью.

В таблице 1 представлены наименования образцов, полученных в ходе работы.

Таблица 1. Наименование образцов

Температура синтеза, °С	Содержание добавки оксида циркония, мас. %		
	10	20	30
1500	Al-Zr-10-1500	Al-Zr-20-1500	Al-Zr-30-1500
1550	Al-Zr-10-1550	Al-Zr-20-1550	Al-Zr-30-1550
1580	Al-Zr-10-1580	Al-Zr-20-1580	Al-Zr-30-1580
1600	Al-Zr-10-1600	Al-Zr-20-1600	Al-Zr-30-1600

Для определения фазового состава применяли рентгенофазовый анализ (РФА).

Обсуждение результатов

На рисунке 1 представлены результаты РФА прекурсоров, которые, в последствии, были обожжены при различных температурах.

Из результатов РФА следует, что в исходном сырье отсутствуют примесные компоненты. В прекурсоре содержатся оксид циркония и альфа оксид алюминия.

В таблице 2 приведены результаты измерения открытой пористости образцов из разных составов, обожжённых при различных температурах.

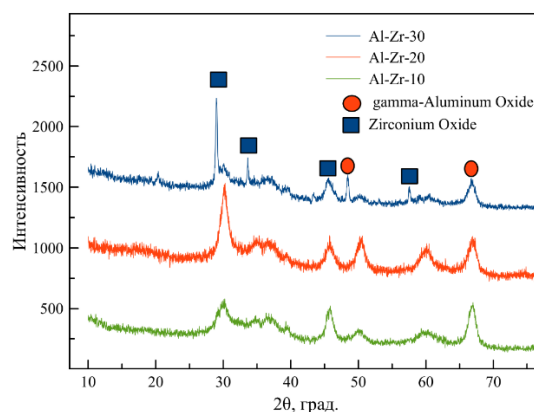


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа прекурсоров.

Таблица 2. Результаты измерения открытой пористости.

Наименование образца	Открытая пористость, %	Наименование образца	Открытая пористость, %	Наименование образца	Открытая пористость, %
Al-Zr-10-1500	7,3±0,4	Al-Zr-20-1500	2,4±0,8	Al-Zr-30-1500	2,4±0,5
Al-Zr-10-1550	4,4±0,4	Al-Zr-20-1550	0,8±0,3	Al-Zr-30-1550	0,4±0,6
Al-Zr-10-1580	1,6±0,8	Al-Zr-20-1580	1,2±0,2	Al-Zr-30-1580	1,2±0,6
Al-Zr-10-1600	1,6±0,7	Al-Zr-20-1600	1,9±0,4	Al-Zr-30-1600	2,2±0,8

Прослеживается тенденция снижения открытой пористости с ростом температуры обжига. С увеличением доли диоксида циркония пористость несколько увеличивается. Минимальное значение

пористости удалось добиться у образца Al-Zr-30–1550.

В таблице 3 представлены расчёты относительной плотности.

Таблица 3. Результаты расчётов средней относительной плотности

Наименование образца	Относительная плотность, %	Наименование образца	Относительная плотность, %	Наименование образца	Относительная плотность, %
Al-Zr-10-1500	89,35	Al-Zr-20-1500	90,41	Al-Zr-30-1500	91,01
Al-Zr-10-1550	91,04	Al-Zr-20-1550	91,81	Al-Zr-30-1550	92,37
Al-Zr-10-1580	92,25	Al-Zr-20-1580	91,81	Al-Zr-30-1580	92,82
Al-Zr-10-1600	91,76	Al-Zr-20-1600	90,41	Al-Zr-30-1600	91,69

С увеличением доли оксида циркония в составе материала относительная плотность остается практически неизменной.

Результаты измерения предела прочности при изгибе образцов из разных составов, обожжённых при различных температурах представлены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты измерения предела прочности при изгибе

Наименование образца	Предел прочности при изгибе σ , МПа	Наименование образца	Предел прочности при изгибе σ , МПа	Наименование образца	Предел прочности при изгибе σ , МПа
Al-Zr-10-1500	120	Al-Zr-20-1500	130	Al-Zr-30-1500	264
Al-Zr-10-1550	126	Al-Zr-20-1550	141	Al-Zr-30-1550	269
Al-Zr-10-1580	158	Al-Zr-20-1580	231	Al-Zr-30-1580	279
Al-Zr-10-1600	161	Al-Zr-20-1600	224	Al-Zr-30-1600	306

Исходя из данных добавление оксида циркония существенно увеличивает прочность образцов, при одинаковой температуре обжига. Так же увеличение прочности происходит за счет роста температуры при условии одинакового состава. Совокупность данных факторов положительно сказывается на прочностных свойствах изделий.

Выводы

Результаты экспериментов показали, что открытая пористость (По) образцов керамики ВК94-1 с разным количеством диоксида циркония (10, 20 и 30 масс. %) уменьшается при температуре обжига 1600 практически для нулевых значений. Средняя плотность образцов растет при увеличении содержания ZrO_2 в образцах из-за его высокой плотности (5,70-6,00 г/см³). Значения механической прочности оказались самыми высокими в случае обжига в окислительной среде (на воздухе) при температуре 1600 °C и составили в среднем 310 МПа.

Список литературы

1. Levin I., Brandon D. Phase equilibria in the Al_2O_3 system / Journal of the American Ceramic Society. - 2002. - Vol. 85, № 3. - P. 432-438.
2. French R.H. Electronic properties of $\alpha-Al_2O_3$ /Journal of Applied Physics. - 1994. - Vol. 75, № 3. - P. 1336-1348.
3. Tanaka T., Yoshikawa M. Band gap engineering of alumina. Part 1: Fundamental aspects/Materials Science and Engineering: B. - 2006. - Vol. 132, № 1-2. - P. 2-7.
4. Tanaka T., Yoshikawa M. Band gap engineering of alumina. Part 2: Practical applications // Materials Science and Engineering: B. - 2006. - Vol. 132, № 1-2. - P. 8-15.

5. Kingery W.D., Bowen H.K., Uhlmann D.R. Introduction to ceramics. 2nd ed. - New York: Wiley, 1976. - 1032 p.

6. Medvedovski E. Alumina ceramics for armor applications / Journal of Materials Science. - 2010. - Vol. 45, № 5. - P. 1309-1321.

7. Baumann A.E., Burns D.A., Liu J. Nanoporous alumina: synthesis and applications / Advanced Materials. - 2018. - Vol. 30, № 35. - Art. 1704634. 15 p.

8. Heimann R.B. Bioceramics: Materials, Properties, Applications. - Weinheim: Wiley-VCH, 2020. - 432 p.

9. Santos A., Kumeria T., Losic D. Porous alumina sensors for biomedical applications/ Sensors and Actuators B: Chemical. - 2015. - Vol. 207. - P. 765-771.

10. Lee W., Park S.-J. Anodic alumina templates for nanostructured materials / Nanotechnology. - 2006. - Vol. 17, № 5. - P. 1266-1273.

11. Krell A., Strassburger E. Ceramic Armor Materials by Design / Ceramic Transactions. - 2018. - Vol. 261. - P. 3-22. - ISBN 978-1-119-52001-7.

12. Medvedovski E. Ballistic performance of armour ceramics: A comprehensive review // Journal of Materials Science. - 2010. - Vol. 45, № 5. - P. 1309-1321.

13. Wereszczak A.A., Kirkland T.P., Strong K.T. Strength and fracture of Al_2O_3 armor materials/ International Journal of Applied Ceramic Technology. - 2012. - Vol. 9, № 4. - P. 665-675.

14. Liu X., Zhang Y., Wang J. $ZrO_2-Al_2O_3$ eutectic composites: Fabrication and characterization/ Materials & Design. - 2020. - Vol. 185. - Art. 108231. 12 p.

15. Borodianska H., Demirskyi Y., Sakka Y. Mechanical properties of Al_2O_3 -YAG composites prepared by spark plasma sintering/Journal of the European Ceramic Society. - 2017. - Vol. 37, № 4. - P. 1253-1260.

УДК 691.342

Гурьянов В.А., Тихомирова И.Н.

Декоративные материалы на основе белых полимерцементов

Гурьянов Виктор Алексеевич – студент группы Н-44; viktor.gurianov@mail.ru.

Тихомирова Ирина Николаевна – к.т.н., доцент кафедры общей технологии силикатов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125480, улица Героев Панфиловцев, дом 20.

В статье проведён сравнительный анализ с точки зрения комплекса технологических характеристик базового белого портландцемента и полимерцементов, созданных на его основе с добавлением органических вяжущих различных классов. Было рассмотрено влияние добавок на формовочные свойства, прочностные характеристики, водопоглощение и истираемость цемента. Проверены декоративные свойства полимерцементов.

Ключевые слова: отделочные материалы, декоративные материалы, белый цемент, полимерцемент, органические добавки.

Decorative materials based on white polymer cements

Guryanov V.A., Tikhomirova I.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article provides a comparative analysis from the point of view of the complex of technological characteristics of basic white Portland cement and polymer cements created on its basis with the addition of organic binders of various classes. The effect of additives on the molding properties, strength characteristics, water absorption and abrasion resistance of cement was considered. The decorative properties of polymer cements have been tested.

Keywords: finishing materials, decorative materials, white cement, polymer cement, organic additives.

С каждым годом материалам строительной архитектурной отрасли предъявляются всё более строгие и многогранные требования. Сегодняшние реалии требуют необходимость гармоничного сочетания эстетической привлекательности, высокой надёжности, долговечной эксплуатации, а также, что немаловажно, экологической безопасности, поскольку мировое сообщество уделяет особое внимание устойчивому развитию и охране окружающей среды. В этом контексте декоративные композиты, созданные на основе белых полимерцементов, становятся наиболее актуальными, поскольку отвечают этим требованиям, представляя из себя совмещение опыта многовековой цементной технологии и современными достижениями органической химии. Белый портландцемент, благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, легко совмещается с пигментами, что позволяет окрашивать его в любой цвет и оттенок.

Однако, недостаточно обладать только эстетическими качествами – важно также демонстрировать и высокие эксплуатационные характеристики. Введение полимерных добавок в состав минерального вяжущего позволяет радикально улучшить многие важнейшие свойства материала. Полимерцементные композиты демонстрируют, благодаря наличию одновременно минеральной и органической составляющих, более высокую прочность на изгиб, ударостойкость, сниженные водопоглощение и истираемость, что позволяет расширить область их применения [1].

Особое внимание необходимо уделить эксплуатационной долговечности полимерцементов. Благодаря модификации полимерными добавками, эти материалы приобретают гораздо большую устойчивость к влаге, в сравнении с бездобавочным вяжущим. Именно это позволяет им служить гораздо

дольше, поскольку впитываемая камнем влага ускоряет процессы разрушения цемента, а также негативно влияет на морозостойкость. [2]

Таким образом, декоративные материалы на основе полимерцементов представляют собой перспективное направление в развитии строительных материалов. Они не только отвечают строгим современным требованиям, но и открывают новые горизонты для самых разнообразных архитектурных и дизайнерских решений, позволяя создавать конструкции, которые одновременно красивы, надёжны и экологически безопасны.

В данной работе были разработаны наиболее оптимальные полимерцементные составы на основе белого портландцемента 1-500-Д0, производства Щуровского цементного завода, акриловой дисперсии Acronal 5400, производства компании «BASF», Германия, а также эпоксидной смолы ХТ-116, производства компании «ХИМЭКС Лимитед», Россия. Помимо основных компонентов, в работе использовались пигменты производства компании «Union Polymers», Россия: синий 886 и зелёный 5605. Акриловый полимер вводился в количестве 10 и 15 %, эпоксидный полимер – 10 и 12,5 %. Именно такие составы были получены, исходя из формовочных свойств, подвижности смеси, прочностных характеристик на ранних сроках, а также экономических соображений.

В ходе проведения эксперимента было установлено, что нормальная густота полимерцементного теста с ростом содержания органических добавок снижается. Однако, отмечается большее влияние на этот параметр акриловой дисперсией: она снижает водопотребность цемента на 11,5 %, в то время, когда эпоксидная смола уменьшает показатель на 5,5 % при максимальной концентрации полимеров, с учётом того, что этот показатель у

бездобавочного цемента составляет 40 %. Причём важно отметить, что один из рассматриваемых полимеров является водной дисперсией, что также учитывалось при расчёте нормальной густоты. В том числе и значительно сниженная водопотребность влияет на то, что сроки схватывания полимерцемента с акриловой дисперсией в составе значительно меньше, чем у чистого минерального вяжущего: 10 % дисперсии позволяют добиться ускорения начала схватывания на 30 %. Эпоксидная смола действует противоположным образом: максимальное содержание добавки приводит к увеличению сроков схватывания на 24 %. С точки зрения формовочных свойств, крайне важно оценить, как влияют органические вещества на удобоукладываемость. Этот параметр оценивался путём измерения диаметра расплыва полимерцементного теста после воздействия на него вибрирующих нагрузок в течение 1 минуты. Обе добавки снизили удобоукладываемость, поскольку по своей природе являются достаточно вязкими средами. Таким образом, максимальная концентрация акриловой дисперсии уменьшила расплыв теста на 17,5 %, а эпоксидной смолы – на 15,7 %. Немаловажным технологическим параметром строительного материала является его объёмная усадка. Чересчур высокие значения приводят к трещинообразованию, дефектам конструкции и дальнейшему снижению прочности. Оба состава с акриловой дисперсией снизили усадку до нуля, что является безусловным преимуществом этого полимера. Благодаря такой особенности, эксплуатация данного полимерцемента значительно облегчена, поскольку отсутствует необходимость рассчитывать и учитывать изменение объёма. Эпоксидная смола, наоборот, при максимальной концентрации (12,5 %) увеличивает объёмную усадку на 67 %. Два таких противоположных явления объясняются тем, что акрил, полимеризуясь, образует трёхмерную сетку-каркас, которая сдерживает усадочные деформации цемента. При этом, важно добавить, что сама акриловая дисперсия, как показал предварительный эксперимент, содержит 63 % воды. Таким образом, вода дисперсии расходуется на гидратацию цемента, а твёрдый остаток формирует полимерную структуру. Эпоксидная смола обладает некоторым значением собственной усадки, и по мере увеличения её содержания в составе смеси, растёт и объёмная усадка композита.

Влияние органических компонентов разных концентраций на динамику набора прочностных характеристик можно пронаблюдать на рисунках 1 и 2. По данным приведённых зависимостей, можно отметить, что вне зависимости от концентрации, акриловая дисперсия снижает прочность композиции на сжатие через 28 суток твердения в среднем на 20 %. Данное явление объясняется затруднённой диффузией молекул воды к клинкерным минералам, вызванной присутствием акрилового полимера. Поскольку он сам по себе является дисперсией, то легко вводится в вяжущее с водой затвердения.

Именно акрил препятствует доступу воды к цементным частичкам, что вызывает сниженную скорость процессов гидратации. Эпоксидная смола, вне зависимости от содержания в смеси, не влияет на прочность на сжатие, по своим значениям находясь в рамках погрешности. Она, также, как и акриловая дисперсия, задерживает процессы гидратации, однако благодаря высоким значениям собственной прочности компенсирует эту разницу и демонстрирует подобный результат. Также, согласно данным исследования взаимодействия эпоксидного олигомера и портландцемента [3], полимерцемент продолжает набирать прочность на сжатие в течение дальнейшего твердения, причём на 90-ые сутки образцы демонстрируют повышение в 2,75 раз, по сравнению с чистым цементом.

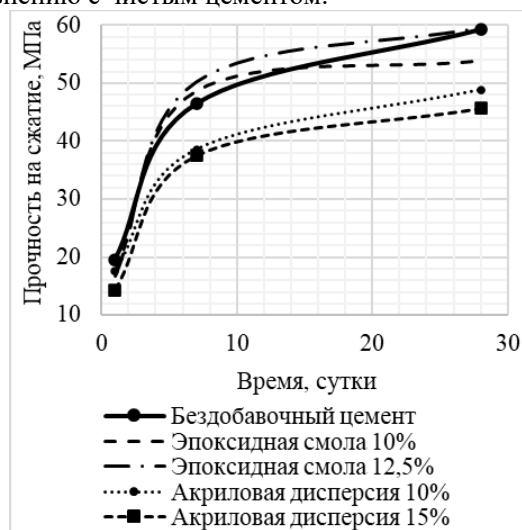


Рисунок 1. Влияние органических добавок и их концентрации на прочность на сжатие полимерцементного камня.

Прочность на изгиб, в свою очередь, демонстрирует несколько иную тенденцию. Все четыре полимерцементных состава продемонстрировали повышение прочности на изгиб. Однако, важно отметить наибольший прирост стойкости к изгибающим нагрузкам, достигнутый составом с 12,5 % эпоксидной смолы. На 28-ые сутки он обладает значением на 71 % большим, в сравнении с бездобавочным цементом. Добавление акриловой дисперсии в количестве 15 % от массы сухого цемента позволяет добиться увеличения прочности на 62 %. Объяснение такого большого прироста прочности заключается в том, что оба этих полимера формируют свои собственные структуры внутри цементной матрицы, которые, по большей части, и препятствуют данной изгибающей нагрузке. Помимо этого, согласно паспортным данным, минимальное разрушающее напряжение при изгибе для чистой эпоксидной смолы составляет 120 МПа, то есть свойство одного из компонентов переносится на весь композит. Акриловая дисперсия воздействует на структуру несколько иначе: добавление полимера придаёт смеси вязкость, меньшую подвижность и даже, в некоторой степени, эластичность. Опять же, всеми этими свойствами обладает само органическое

вяжущее, что и позволяет получить композиционный материал с подобными показателями. Однако, важно отметить, что согласно исследованиям [4], добавление даже небольшого количества стирол-акриловой дисперсии в состав цементно-песчаного раствора позволяет добиться значительного увеличения прочности на сжатие и изгиб (на 30,33 и 43,8 %, соответственно), при содержании полимера 0,9 % по массе сухой смеси. В сравнении приведёнными данными, полученные значения являются достаточно низкими и влияние, оказываемое акриловой дисперсией, не столь значительно.

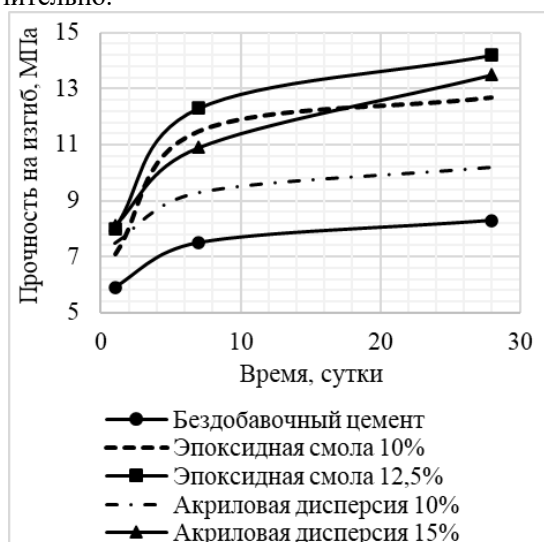


Рисунок 2. Влияние органических добавок и их концентрации на прочность на изгиб полимерцементного камня.

Ударная прочность, как и прочность на изгиб, является слабой стороной рядового портландцемента. Улучшить эти характеристики позволяет добавление упомянутых органических вяжущих. Экспериментальные данные показали, что введение эпоксидного полимера в количестве 12,5 % значительно повышает ударостойкость материала. В частности, образец с такой добавкой демонстрирует увеличение ударной прочности на 91 %, что является весьма существенным результатом. Акриловая дисперсия также оказывает положительное влияние, хотя и в меньшей степени. Её использование в количестве 15 % позволяет увеличить ударостойкость на 82 %, что, однако, всё ещё является достаточно высоким показателем. Таким образом, применение органических добавок, позволяет существенно увеличить стойкость портландцемента к повышенным ударным нагрузкам, делая материал гораздо менее хрупким.

Помимо прочностных характеристик, водопоглощение полимерцементного камня также является ключевым параметром, который необходимо учитывать при проектировании изделий разного назначения. Повышенные значения водопоглощения приводят к увеличению содержания влаги в камне, что может ускорить процессы коррозии и снизить морозостойкость. Добавление полимеров в состав цемента позволяет значительно

уменьшить значения этого параметра. Полимерцемент с максимальной концентрацией эпоксидной смолы (12,5 % по массе сухого цемента) демонстрирует водопоглощение на 46 % ниже, по сравнению с чистым минеральным вяжущим. Аналогично, полимерцементный состав с содержанием 15 % акриловой дисперсии также показывает значительное снижение водопоглощения – на 32 %, по сравнению с бездобавочным цементом. Таким образом, введение этих полимеров в состав цементных смесей является эффективным способом улучшить устойчивость конструкций к воздействию влаги, а также повысить их долговечность.

Поскольку декоративные материалы могут выступать не только в роли стеновых материалов, но и напольных покрытий, требуется рассмотреть вопрос истираемости и влияния на него органических добавок. Добавление эпоксидной смолы позволяет значительно снизить истираемость, что демонстрируется на рисунке 3. Акриловая дисперсия увеличивает стойкость к абразивным нагрузкам в еще большей степени: полимерцемент с 15 % добавки в составе обладает истираемостью, сниженной в три раза, в то время как эпоксидная добавка уменьшает её только в 2,2 раза, что, однако, также является ощутимым воздействием.

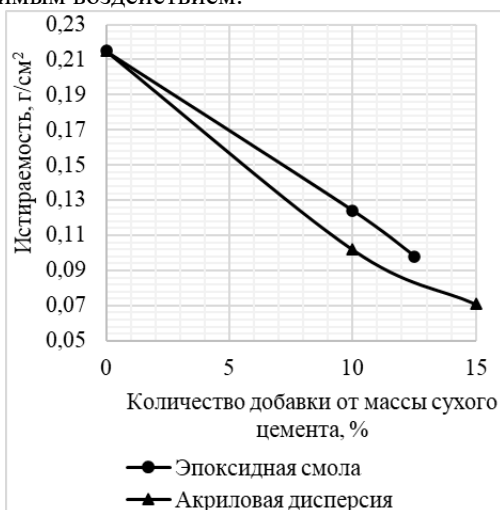


Рисунок 3. Влияние органических добавок и их концентрации на истираемость полимерцементного камня

Как уже подчёркивалось ранее, одним из ключевых аспектов, определяющим ценность декоративных материалов, безусловно, выступает их эстетическая составляющая. Для оценки и исследования этого вопроса в состав белых полимерцементов, созданных на основе органических добавок указанного состава, вводились пигменты различных цветов. Крайне важно было проверить их влияние на формовочные свойства и прочностные характеристики. Проведенный опыт показал, что нормальная густота каждого полимерцементного состава не изменилась, а сроки схватывания, колеблясь в пределах допустимой погрешности, также сохранили свои значения. Прочностные характеристики образцов, аналогично срокам схватывания, незначительно меняются. Таким

образом, введение минеральных пигментов в состав полимерцементной смеси не влияет на прочностные и формовочные свойства композитов. Помимо этого, необходимо отметить, что пигменты равномерно распределяются в смесях, не образуя полос или пятен на поверхности изделия.

Заключение

Таким образом, можно отметить, что в вопросе прочностных характеристик наилучшие данные продемонстрировала эпоксидная смола, поскольку в максимальной концентрации не изменила прочность на сжатие, значительно увеличила прочность на изгиб, а также ударную прочность. Также необходимо подчеркнуть влияние этого полимера на водопоглощение – значительное снижение этого параметра позволяет использовать материалы с эпоксидной смолой в составе в условии повышенной влажности или при непосредственном контакте с водой. Однако, важно отметить влияние, оказываемое акриловой дисперсией, на стойкость к абразивным нагрузкам. В этом контексте она обладает лучшими данными, в сравнении с эпоксидной смолой. Помимо этого, важно подчеркнуть влияние акриловой дисперсии на образование более плотной структуры, снижение количества и размеров макропор, а также её гидрофобизирующее воздействие, что освещалось в соответствующих исследованиях [5].

Введение эпоксидного полимера в состав классического белого портландцемента позволяет получить камень, который сочетает в себе высокие эксплуатационные свойства и эстетическую привлекательность, что позволяет использовать такие смеси для получения изделий отделочного

назначения. Использование акрилового полимера рекомендуется в условиях повышенных истирающих нагрузок, например, при создании декоративных напольных плит. Кроме того, такие массы являются безусадочными и их можно применять в качестве затирок.

Список литературы

1. Полуэктова В.А. Полимерцементные и полимерные бетоны, бетонополимеры: учебное пособие – Белгород: Изд-во БГТУ, 2018. 106 с.
2. Никитин М.К., Мельникова Е.П. Химия в реставрации: Справ. изд. – Л.: Химия, 1990. 304 с.
3. Хозин В.Г., Абдулхакова А.А., Старовойтова И.А., Зыкова Е.С. Цементные композиции, модифицированные водной эмульсией эпоксидного олигомера/Строительные материалы. 2017. №5. С. 73-77.
4. Мартынова В.Б., Егорова Е.В., Корчагина К.А., Данилова Д.В., Парамонова А.В. Исследование влияния стирол-акриловой дисперсии на физико-механические свойства цементно-песчаных растворов // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. 2020. Выпуск 2020-1(141) Современные строительные материалы. С. 128-132.
5. Крисман А.Е., Левченко Е.А. Модифицирование бетонной смеси дисперсией акриловой, ее влияние на эксплуатационные характеристики бетона/Современные научные исследования и инновации. 2017. № 5 [Электронный ресурс]. URL: <https://web.snauka.ru/issues/2017/05/82692> (дата обращения: 23.05.2025).

УДК 666.295.1

Дурыгина П. С. Кириллова А. М. Захаров А. И. Патов К. Л.

Анализ состава глазурей печных изразцов XVI – первой половины XVII века

Дурыгина Полина Сергеевна – студент группы Н-47; polid2003@gmail.com

Кириллова Анна Михайловна – студент 2 курс магистратуры, kirillovann3@gmail.com*

Захаров Александр Иванович – д.т.н., заведующий кафедрой общей технологии силикатов
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Патов Константин Леопольдович – старший преподаватель кафедры керамики*

*ФГБОУ ВО «Российский государственный художественно-промышленный университет им. С. Г. Строганова»

Россия, Москва, 125080, Волоколамское шоссе, 9 стр.1

В статье рассмотрен комплексный анализ состава глазурей печных изразцов XVI – первой половины XVII века, с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгенофлуоресцентного анализа и петрографии выявлены особенности микроструктуры и химического состава глазурей.

Ключевые слова: изразцы, глазури, Кремлевский дворец XVI в.

Название статьи на английском языке

Duryagina P.S.¹, Kirillova A.M.², Zakharov A.I.¹, Patov K. L.²

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² S. G. Stroganov Russian State Art and Industrial University, Moscow, Russian Federation

The article considers a comprehensive analysis of the composition of glazes of stove tiles of the 16th – first half of the 17th centuries. The features of the microstructure and chemical composition of glazes are revealed using scanning electron microscopy, X-ray fluorescence analysis, and petrography.

Keywords: tiles, glazes, Kremlin Palace of the 16th century.

Введение

В 1995–1998 годах группа специалистов Централных научно-реставрационных проектных мастерских под руководством Б. Л. Альтшуллера и С. С. Подъяпольского исследовала фрагменты великокняжеского дворца конца XV — начала XVI века, которые сейчас входят в состав Большого Кремлёвского дворца. Обнаруженные изразцы относятся к архитектурному убранству Кремлёвского дворца и датируются примерно серединой XVI века. Эти находки указывают на существование в Москве, вероятно, в Кремле, уникального керамического производства, организованного по заказу царя с привлечением иностранных мастеров [1].

Рентгенофлуоресцентный анализ, результаты сканирующей микроскопии и петрографии могут раскрыть не только технические и художественные аспекты создания изразцов, но и предоставить ценную информацию для историков, археологов и реставраторов, углубляя понимание культурного и технологического наследия определённого периода.

В данной статье приведены результаты комплексного анализа глазури двух изразцов-перемычек обнаруженных в ходе исследования московского великокняжеского дворца (рис. 1).

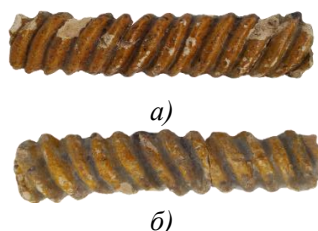
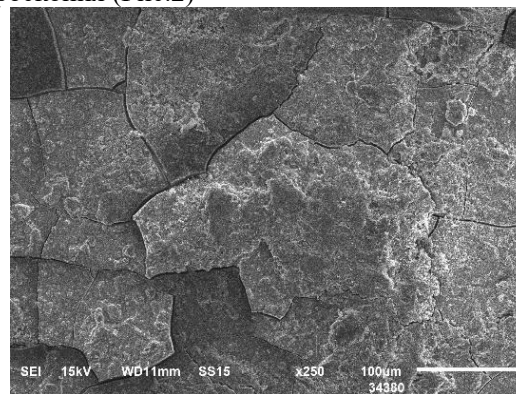


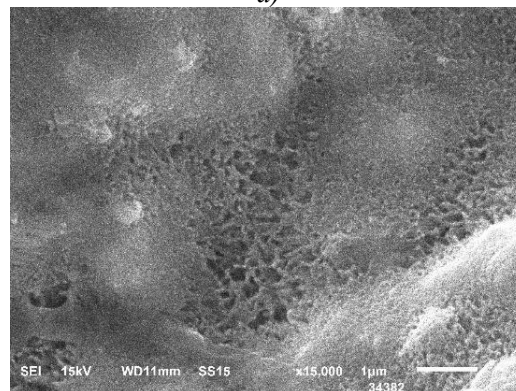
Рис.1. а) Образец 1 - изразец-перемычка «большой руки», б) Образец 2 - изразец-перемычка «малой руки».

Экспериментальная часть

Для изучения микроструктуры поверхности глазури была проведена сканирующая электронная микроскопия (Рис.2)



а)

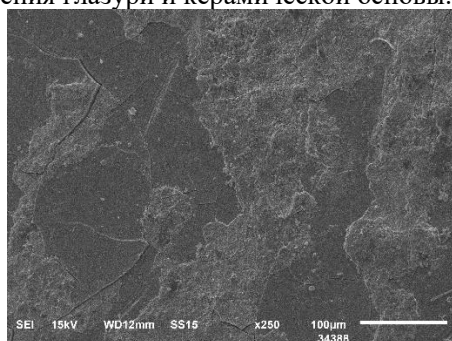


б)

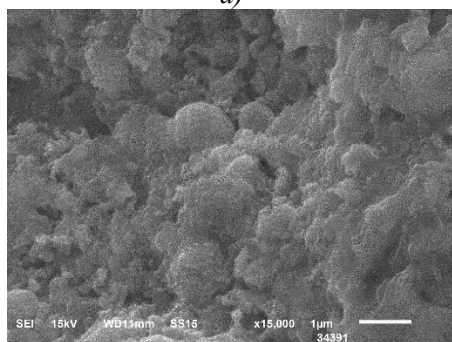
Рис.2. а) Поверхность глазури образца 1 с увеличением 250× (масштаб 100 мкм), б) Поверхность глазури образца 1 с увеличением 15,000× (масштаб 1 мкм)

При изучении снимков образца 1 с увеличением $250\times$ (масштабная метка 100 мкм) поверхность глазури выглядит неровной, с выраженными трещинами и делением на крупные фрагменты неправильной формы размером от 100 до 500 мкм. Эти трещины, вероятно, образовались в результате термического напряжения при охлаждении после обжига или из-за усадки материала, что типично для глазурей того периода, когда контроль температурных режимов был ограничен. При увеличении $15,000\times$ (масштаб 1 мкм) структура глазури становится более детализированной, демонстрируя шероховатую поверхность с небольшими кристаллическими включениями размером 0.5–2 мкм. Эти включения, вероятно, представляют собой кристаллы оксидов металлов. Трещины и пористость также могут свидетельствовать о длительном воздействии окружающей среды.

На снимках образца 2 (рис.3) также видны глубокие трещины, что указывает на значительное термическое напряжение, вероятно, вызванное неравномерным охлаждением после обжига, или на несовместимость коэффициентов теплового расширения глазури и керамической основы.



а)



б)

Рис.3. а) Поверхность глазури образца 2 с увеличением $250\times$ (масштаб 100 мкм), б) Поверхность глазури образца 2 с увеличением $15,000\times$ (масштаб 1 мкм)

При увеличении $15,000\times$ (масштаб 1 мкм) видно большое количество мелких пор размером 2–5 мкм и неровности, что свидетельствует о неполной гомогенизации глазури во время обжига, возможно, из-за недостаточной его температуры.

Глазурь изразца «малой руки» выглядит менее однородной, с большим количеством дефектов, таких как трещины и поры, что может быть связано с плохо контролируемым процессом обжига или различиями

в составе сырья и его подготовки. Обе глазури представляют результат кустарных технологий типичных для XVI–XVII веков, но глазурь изразца «большой руки» демонстрирует более высокую степень однородности и меньшую дефектность, что может указывать на различия в мастерстве или условиях производства двух рассмотренных изразцов.

Для более детального изучения состава глазури был проведён рентгенофлуорисцентный анализ, который позволил выявить их элементный состав (Табл. 1).

Таблица 1. Элементный состав образцов

Элемент	Содержание, масс %	
	Образец 1	Образец 2
O	36,66	30,88
Na	2,10	2,20
Mg	1,90	2,08
Al	2,54	3,11
Si	3,60	6,71
P	9,25	5,57
CL	3,03	3,43
K	2,01	2,50
Ca	11,03	4,68
Fe	2,39	3,13
Pb	25,49	35,61

Высокое содержание свинца позволяет классифицировать исследуемый материал как глазурь, имеющую низкую температуру плавления, что было технологически выгодно при производстве керамики [2].

Содержание кремнезёма в исследуемых образцах варьируется от 3,60 % до 6,71 %, что является необычно низким показателем для традиционных силикатных глазурей. Также в состав глазури входят незначительные количества натрия (2,1–2,2%), магния (1,9–2,08%), алюминия (2,54–3,11%), хлора (3,03–3,43%), калия (2,01–2,5%) и железа (2,39–3,13%), что формирует индивидуальный химический состав этой глазури.

Так же необычным является низкое содержание кремния в сочетании с высоким содержанием фосфора и кальция, что может указывать на использование особого рецепта, отличного от традиционных свинцово-силикатных глазурей. Петрографические исследования говорят о добавлении фосфата кальция, что указывает на возможное присутствие костных остатков (гидроксипатит, синтетический витлокит).

Содержание железа в образцах указывает на его возможную роль в качестве хромофора, придающего глазури определенный цветовой оттенок. Железо в различных степенях окисления может придавать глазури зеленый, коричневый или желтоватый оттенок в зависимости от условий обжига и

взаимодействия с другими элементами. Так, образец 1 имеет большее оранжевый оттенок, а образец 2 – жёлтый.

Свинцовые глазури с подобным химическим составом исторически использовались в различных керамических традициях. Высокое содержание свинца и низкое содержание щелочей характерно для многих европейских и ближневосточных керамических школ. Анализ показывает некоторое сходство с поливной керамикой, известной по археологическим находкам периода Казанского ханства, где также встречаются свинцовые глазури различных типов [3].

Специфическое соотношение элементов, особенно необычное соотношение кремния, свинца, кальция и фосфора, может указывать на особую технологическую традицию или локальную мастерскую.

Наличие хлора может свидетельствовать о поверхностном загрязнении, продуктах коррозии.

Заключение

Исследование глазурей двух изразцов-перемычек («большой руки» и «малой руки»), обнаруженных в ходе раскопок великокняжеского дворца в Московском Кремле, позволило выявить их уникальные технологические и химические характеристики, отражающие особенности керамического производства середины XVI века. Особенности состава глазурей показывают отличие от традиционных свинцово-силикатных составов и свидетельствуют о существовании локальной технологической традиции, вероятно, связанной с привлечением иностранных мастеров.

Микроструктура глазурей демонстрирует различия в степени однородности и дефектности:

изразец «большой руки» обладает более однородной структурой с меньшим количеством трещин и пор, что может указывать на более высокое мастерство или оптимизированные условия обжига. Наличие железа в составе глазурей объясняет их цветовые оттенки.

Полученные данные подчёркивают уникальность керамического производства в Москве XVI века. Сходство химического состава с поливной керамикой Казанского ханства и других европейских и ближневосточных традиций указывает на возможный культурный и технологический обмен. Эти находки обогащают наше представление о ремесленных практиках и напоминают о необходимости исследований для восстановления культурного и технологического наследия.

Измерения выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования имени Д. И. Менделеева

Список литературы

1. Евдокимов, Г.С., Рузаева, Е.И., Яковлев, Д.Е. Архитектурная керамика в декоре московского великокняжеского дворца в середине XVI в. / Г.С. Евдокимов, Е.И. Рузаева, Д.Е. Яковлев. // Древнерусское искусство: Русское искусство Позднего Средневековья. XVI век: [Сборник] - Санкт-Петербург: 2003. - С. 120 - 129
2. Блюмен Л. М. Глазури. – М., 1954.-172 с.
3. Ситдинов А. Г., Храменкова Р. Х. Типология поливной керамики Казанского ханства и анализ ее элементного состава // Вестник ТГТУ. – 2011. – № 25. – URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/tipologiya-olivnoy-keramiki-kazanskogo-hanstva-i-analiz-ee-elementnogo-sostava> (дата обращения: 14.05.2025).

УДК 666.952

Занин А.Ю., Драгилева В.В., Радванецкая А.И., Корчунов И.В.

Определение пуццоланической и гидравлической активности минеральных добавок из бетонолома

Занин Алексей Юрьевич – магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; e-mail: nicolai_nicolaich@vk.com

Драгилева Виктория Владимировна – бакалавр 4-го года обучения, кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

Радванецкая Анастасия Игоревна – бакалавр 4-го года обучения, кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

Корчунов Иван Васильевич – кандидат технических наук, ст. преподаватель кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрено влияние термической обработки и карбонизации бетонолома на его пуццоланическую и гидравлическую активность для его последующего использования в качестве активной минеральной добавки в цемент.

Ключевые слова: бетонолом, карбонизация, пуццоланическая активность, гидравлическая активность.

Determination of pozzolanic and hydraulic activity of mineral additives from concrete waste

Zanin A.Yu., Dragileva V.V., Radvanetskaya A.I., Korchunov I.V. ¹

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article examines the effect of heat treatment and carbonation of concrete waste on its pozzolanic and hydraulic activity for its subsequent use as an active mineral additive in cement.

Keywords: concrete waste, carbonation, pozzolanic activity, hydraulic activity.

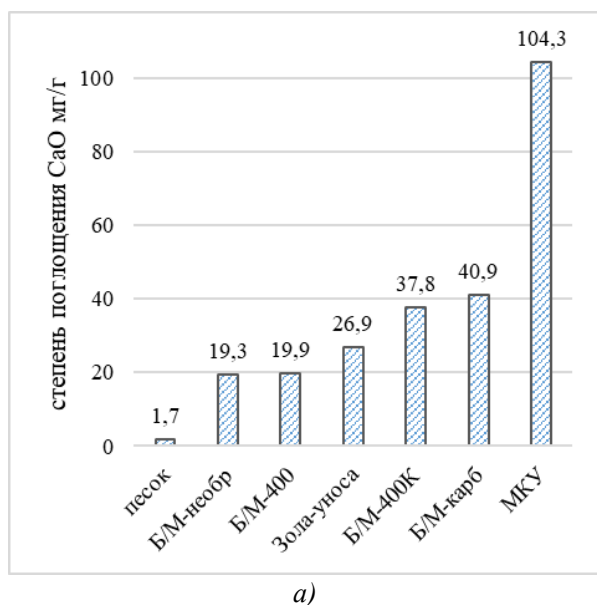
В рекордный по производству цемента 1989 год в СССР было выпущено 140,4 млн т. цемента из которых порядка 60 % приходилось на РСФСР [1]. Из них около половины приходится на добавочные цементы, клинкерная часть которых замещена активными минеральными добавками как техногенного, так и природного происхождения. Большая же часть активных минеральных добавок, как по тоннажности, так и по распространению применения представлена различного вида техногенными отходами производств. На сегодняшний день принято говорить о снижении производства цемента в России в отношении рекордных показателей Советского Союза, тем не менее, если учитывать явную тенденцию увеличения выпуска бездобавочных цементов год к году (снижение выпуска добавочных с 38,9 % в 2016 до 32,5 % в 2021, с общим ростом от 54,9 млн т./г. до 60,1 млн т./г.), производительность по клинкеру сравнялась, если не стала больше [2,3]. Увеличение доли производства добавочных цементов является основной задачей по мнению большинства ведущих специалистов России и СНГ, т.к. устойчивое развитие требует решения комплексных проблем, связанных с ресурсосбережением, вопросами экологии и экономики, специализированными технологическими задачами и прочим. Замещение части клинкера на, различного вида, отходы, способные являться активными минеральными добавками, в действительности и является тем самым комплексным подходом к решению этих вопросов, т.к. при их использовании возможно снижение энергопотребления на тонну производимого цемента, не теряя, а зачастую и улучшая, характеристики конечного продукта, получая при этом

специализированные композиции, одновременно комплексно снижая углеродный фактор и себестоимость.

В целях следования актуальным задачам сегодняшнего времени проводится разработка активной минеральной добавки из весьма распространенного отхода – лома бетона (далее бетонолом).), с 2015 года не учитывающийся в общей статистике отходов, приводимой РОССТАТ [3], но на который отводится около 11 млн т./г., постоянно скапливающегося на различных полигонах захоронения. Помимо масштабности этого отхода, выбор основывался и на самой его природе. Предполагается качественное взаимодействие минералов цементного камня бетонолома в композиции с цементом, в частности, после механической, термической активации, активации карбонизацией или в комплексе. Механическая активация, помимо аморфизации основной массы, предполагает высвобождение непрореагировавших клинкерных минералов старого цементного камня, повышая вяжущую активность добавки, что свойственно и другим методам, т.к. механоактивация (измельчение) им предшествует. Термическое активирование рассматривалось при температуре, не достигающей температуры разложения портландита, с целью не допущения увеличения свободной извести в конечной системе, но обеспечивающей лишения системы как физической, адсорбированной, так и химически связанной (присутствующей в кристаллогидратах) воды, с той же целью повышения вяжущей активности добавки. Карбонизация, являющаяся наиболее перспективной с точки зрения исследования, представляет собой воздействие на цементный камень углекислотного газа при

повышенном давлении и температуре (для ее ускорения), целью которой является разрушение кристаллогидратов, портландита и прочих минералов в цементном камне с образованием аморфных фаз оксидов кремния, алюминия и железа, способных к взаимодействию с портландитом в новой цементной системе, выделяющимся при образовании высокоосновных ГСК, с образованием низкоосновных, заполняющих свободное поровое пространство. Помимо этого, при карбонизации предполагается образование микроальцита, в том числе в виде аморфной формы – ваттерита.

В исследовании сырьем для производства добавок из бетонолома послужили контрольные кубы бетона класса В45 приблизительного состава 1:2,5:3 (ЦЕМ I 42,5Н – песок – гранитный щебень). Кубы последовательно дробились в щековой дробилке с отсеиванием крупной фракции до отсева массы по расчету крупного заполнителя. Преимущественно цементно-песчаная смесь с составом ~ 1:3 (цементный камень – песок/остатки щебня) измельчалась в шаровой мельнице до остатка на контрольном сите с ячейкой 80 мкм ~ 15 %. Часть полученного материала являлась готовой исследуемой минеральной добавкой, другая подвергалась термической обработке в муфельной печи при 400 °С с выдержкой в два часа, карбонизации в лабораторном автоклаве при температуре в рубашке аппарата ~ 80 °С, давлении ~ 5-6 атм., в течение полных суток, либо в комплексе (последовательно термообработке, после карбонизации). Полученные минеральные добавки исследовались на пуццоланическую активность ускоренным методом, по степени поглощения СаО из раствора (рисунок 1 – а), контрольными добавками сравнения выступили измельченный песок, МКУ АО «Кузнецкие Ферросплавы» и кислая зола-уноса Черепетской ГРЭС. Результаты испытания приведены на рис. 1, где Б/М-необр – только измельченный бетонолом, Б/М-400 – термообработанный, Б/М-карб – карбонизированный, Б/М-400К – подверженный комплексной обработке.



а)

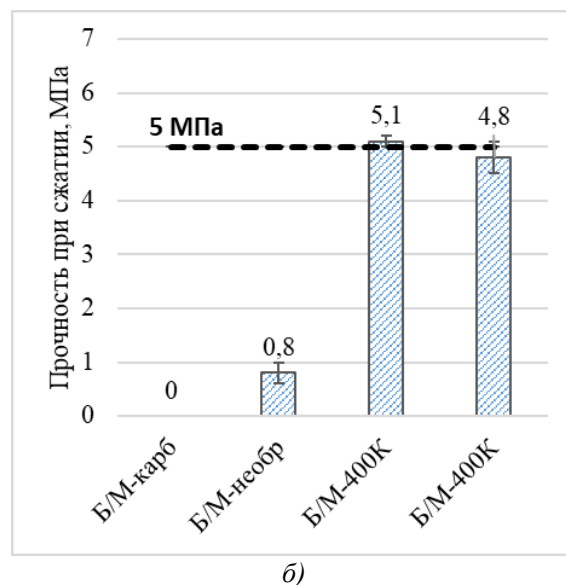


Рисунок 1 – а) Степень поглощения СаО из раствора 1 г исследуемой добавки, мг/г;
б) прочности при сжатии образцов-балочек из исследуемых минеральных добавок без вяжущего, МПа

По полученным результатам видно, что карбонизация способствует увеличению пуццоланической активности приблизительно в два раза, обе добавки подверженные карбонизации соответствуют средней пуццоланической активности по ГОСТ 56592-2015, когда прочие удовлетворяют слабой активности. Термическая обработка при 400 °С не изменила активность бетонолома и оказывается ей равной, когда при повышении температуры обработки до 500 °С в аналогичном испытании активность падала больше чем в два раза до 8 мг/г [4], что говорит об образовании свободного реакционноспособного оксида кальция, способного еще более насытить испытуемый раствор.

Вяжущая активность определялась по прочности на сжатие малых образцов-балочек 10х10х30 мм при В/Т 0,3 (рисунок 1 - б). Суждение о том, что Б/М-400 можно считать гидравлически активной минеральной добавкой преждевременно, т.к. коэффициент приведения не использован и при стандартной размерности значения будут ниже 5 МПа. Тем не менее, характерен значительный прирост после термообработки и при большей выдержке их можно достичь, аналогично при большей температуре будет большая прочность из-за гидравлически активного СаО_{св}.

Влияние на прочность минеральных добавок исследовалось в системах с портландцементом ЦЕМ I 52,5Н производства ООО «ХайдельбергЦемент Рус» в р.п. Новогорувского. Определение прочностных характеристик определяли также на малых образцах при В/Т = 30 % с содержанием добавки в количестве 10, 20, 30 %. Масштабный коэффициент приведения малых образцов к стандартному рассчитывался по отношению серии стандартных образцов цемента к малым и составил 0,65. Результаты испытания на прочность при сжатии приведены на рисунке 3 - а.

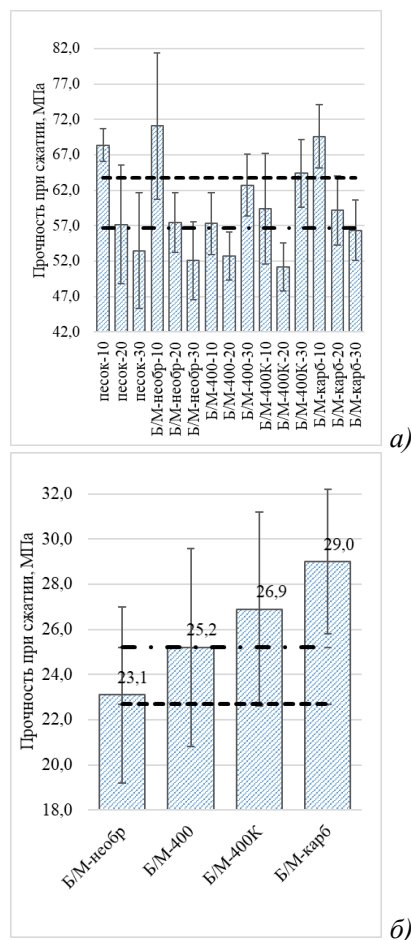


Рисунок 2 – а) прочность при сжатии смесей ПЦ с минеральными добавками, пунктиром обозначена область прочностей чистого ПЦ (ПЦ – Δ ; ПЦ), МПа; б) прочность при сжатии смесей ПЦ с минеральными добавками, в соотношении 1:2, пунктиром обозначена область прочностей аналогичной смеси ПЦ с песком (песок; песок + Δ), МПа.

После статистической обработки результатов выяснилось, что сильный размах отклонений не позволяет точно судить о влиянии на прочность, и заметна лишь общая тенденция к снижению прочностей при замещении больше чем на 20 %. Для того, чтобы показать значимость влияния добавки на прочность цементного камня в сравнении с инертном (измельченным песком), аналогично были заформованы смеси с замещением 2/3 частей цемента, при аналогичном В/Т, (рисунок 3 - б).

Сведение результатов в целом показывает целесообразность и перспективность дальнейшего исследования и разработки активной минеральной добавки в цемент из бетонного лома. Подтверждены предположения о повышении пуццоланической активности методом карбонизации (повышение активности в два раза).

Список литературы

1. Калабеков И.Г. СССР и страны мира в цифрах. Справочное издание - Москва, 2025. - 289 с.
2. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Выпуск 6-2022. Производство цемента. - Москва: Росстандарт. - 2022. - 170 с.
3. Росстат. Официальный сайт Федеральной службы государственной статистики. - Электронный ресурс. - Доступ свободный. - URL: <https://rosstat.gov.ru/folder/11194> (дата обращения: 12.12.2024).
4. Корчунов И.В., Потапова Е.Н., Занин А.Ю., Смольская Е.А. Использование бетонного лома в качестве активной минеральной добавки в цемент / Цемент и его применение. - 2024. - № 6. - С.56-59.

УДК 66.01-52

Кабанова И.Е., Ветчинников М.П., Шахгильдян Г.Ю., Сигаев В.Н.

Кальциевофосфатные стекла как основа удобрений пролонгированного действия

Кабанова Ирина Евгеньевна — студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии стекла и ситаллов; 210540@muctr.ru

Ветчинников Максим Павлович — к.х.н., ассистент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Шахгильдян Георгий Юрьевич — к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Сигаев Владимир Николаевич — д.х.н., профессор кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9;

Низкая эффективность и неэкологичность традиционных минеральных удобрений является серьезной проблемой для современного сельского хозяйства, перед которым стоит задача обеспечения продовольственной безопасности населения в совокупности с минимальным уровнем воздействия на окружающую среду. Решением данной проблемы может стать разработка удобрений пролонгированного действия на основе стекол, которые могут обеспечить контролируемое высвобождение питательных макро- и микроэлементов, необходимых для формирования и роста растений, без выделения токсичных веществ. В данной работе исследована возможность применения стекол системы $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ в качестве удобрений пролонгированного действия. На основе экспериментальных данных отмечена перспективность состава $50\text{CaO-}50\text{P}_2\text{O}_5$ (мол. %) для дальнейшего модифицирования.

Ключевые слова: удобрения пролонгированного действия, фосфатные стекла, химическая устойчивость, контролируемое высвобождение, рациональное природопользование.

Calcium phosphate glass as a basis for controlled-release fertilizers

Kabanova I.E., Vetchinnikov M.P., Shakhgildyan G.Yu., Sigaev V.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Low efficiency and unecological nature of traditional mineral fertilizers is a serious problem for modern agriculture, which faces the task of ensuring food security of the population in conjunction with a minimum level of environmental impact. The solution to this problem may be the development of prolonged-acting fertilizers based on glasses, which can provide a controlled release of macro- and microelements necessary for plant formation and growth, without the release of toxic substances. In this work the possibility of using glasses of $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ system as fertilizers of prolonged action was investigated. Based on experimental data, the promising composition $50\text{CaO-}50\text{P}_2\text{O}_5$ (mol. %) for further modification was noted.

Keywords: controlled-release fertilizers, phosphate glasses, chemical resistance, controlled release, rational environmental management.

Введение

Ввиду неизменно растущей численности населения Земли вопрос обеспечения глобальной продовольственной безопасности, под которой понимается гарантированный доступ каждого человека к достаточному количеству безопасной и питательной пищи, становится все более актуальным [1]. Ключевым направлением, призванным решить эту острую проблему, является реализация эффективного высокопродуктивного сельского хозяйства, неотъемлемым фактором которого является использование удобрений. Их использование может обеспечить необходимые объемы производимой сельхозпродукции, препятствуя возникновению дефицита пищи, голоду и социальной нестабильности. Однако традиционные минеральные удобрения, имеют существенные недостатки. Значительные потери питательных веществ из-за вымывания и выветривания снижают их эффективность и урожайность [2]. Более того, избыточное применение, особенно азотных удобрений, приводит к загрязнению почвы и водоемов (эвтрофикации), накоплению тяжелых металлов из сырьевых примесей, ухудшению

качества почв и продукции, создавая серьезные экологические проблемы [3].

Перспективной экологичной альтернативой выступают удобрения пролонгированного действия, в особенности на основе фосфатных стеклообразных материалов [4]. Благодаря своей уникальной структуре фосфатные стекла могут контролируемо растворяться в различных средах без образования токсичных веществ, а их состав может варьироваться в широких пределах и может включать себя практически все необходимые выращиваемым растениям макро- и микроэлементов [5-7]. В данной работе рассмотрена возможность применения стекол системы $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ в качестве удобрений пролонгированного действия.

Экспериментальная часть

Для проведения исследования были синтезированы кальциевофосфатные стекла составов $x\text{CaO-(}100-x\text{)P}_2\text{O}_5$ ($x=20, 30, 40, 50$ мол. %). Приготовление шихты велось путем смешивания CaCO_3 (чда) и H_3PO_4 (хч). Варка стекол осуществлялась в электрической печи с SiC нагревателями в корундовом тигле при температуре 1300°C в течение 1 ч. Выработка стекломассы осуществлялась путем ее выливания в

дистиллированную воду комнатной температуры. Полученный в результате варки стеклогранулят не имел признаков кристаллизации, окраски и пузырей. В то же время было отмечено повышение массового выхода стекломассы с ростом соотношения $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$, что вероятно связано с частичным улетучиванием P_2O_5 при выбранных температурно-временных условиях варки. Для проведения дальнейших исследований полученные стекла в виде стеклогранулята были подвержены механической обработке путем измельчения в агатовой ступке, в результате которой были получены экспериментальные образцы в виде порошков.

Оценка химической устойчивости полученных стекол в дистиллированной воде производилась для фракции порошка стекла, прошедшей через сито с размером ячеек 800 мкм и удержанной на сите с размером ячеек 500 мкм при температуре 98 °С с выдержкой в течение 1 часа. В результате проведенных исследований было показано, что с увеличением соотношения $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ происходит возрастание потерь массы порошка стекла (рисунок 1). Такое anomальное поведение зависимости водостойкости стекол от соотношения $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ можно связать с большим улетучиванием P_2O_5 при варке для стекол с меньшим соотношением $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$.

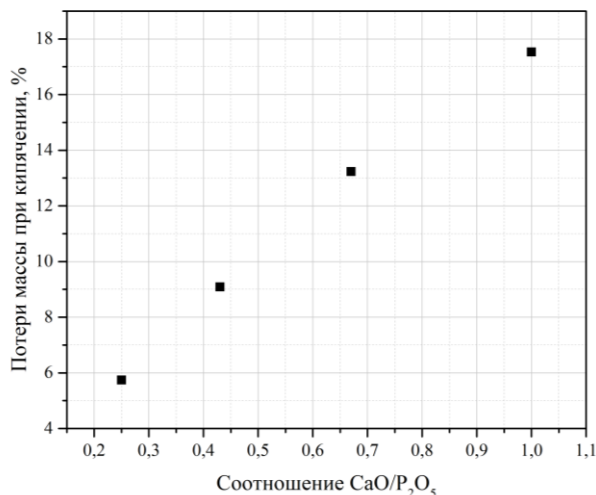


Рисунок 1 – Изменение водостойкости кальцевофосфатных стекол в зависимости от их состава

Анализ образцов дистиллированной воды после определения водостойкости порошков стекол методом рН-метрии показал, что значения рН для них лежат в диапазоне 2,4 – 3,2. Самое высокое значение рН наблюдалось для образца воды после определения водостойкости стекла с соотношением $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 = 1$. Причем с уменьшением данного соотношения наблюдалось снижение величины рН (рисунок 2).

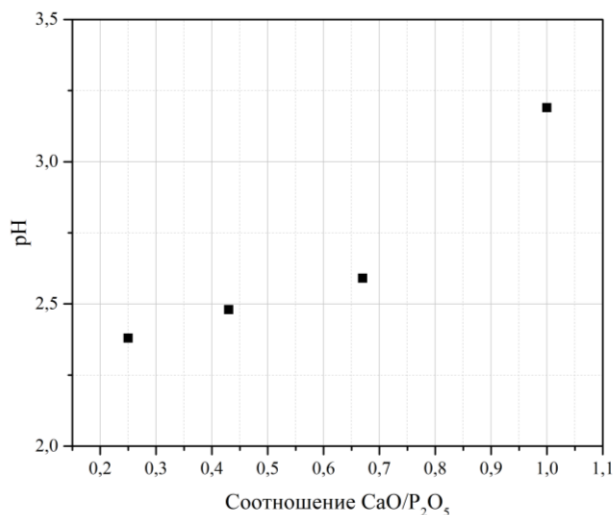
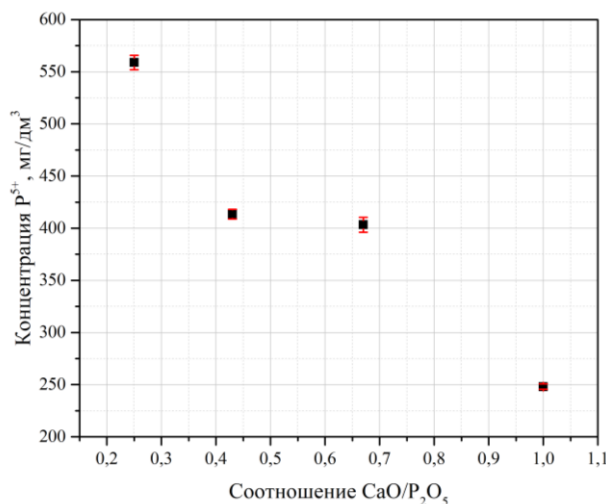
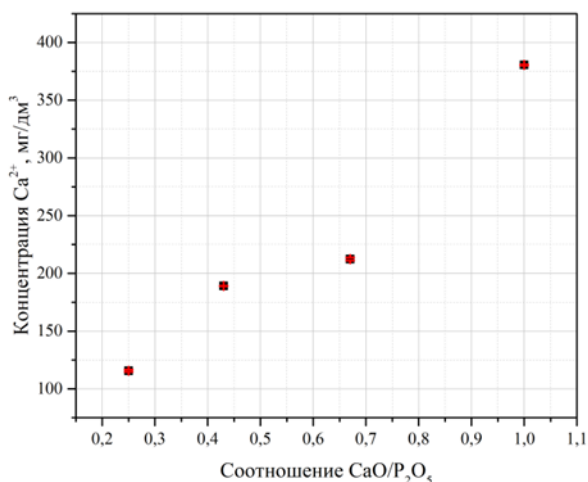


Рисунок 2 – Изменение величины рН дистиллированной воды после определения водостойкости кальцевофосфатных стекол с различным соотношением $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$

Выявленная тенденция была объяснена путем исследования образцов дистиллированной воды после определения водостойкости стекол методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индукционно связанной плазмой. Результаты данного исследования показали, что рост соотношения $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ приводит к снижению концентрации ионов фосфора (рисунок 3 а) и возрастанию концентрации ионов кальция (рисунок 3 б). Наблюдающееся с возрастанием соотношения $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ уменьшение концентрации ионов фосфора, проявляющих кислотный характер, и возрастание ионов кальция, склонных скорее к щелочному характеру, должно приводить к снижению величины рН, что хорошо согласуется с экспериментальными данными



а)



б)

Рисунок 3 - Изменение концентрации ионов P5+ (а) и Ca2+ (б) в дистиллированной воде после определения водостойкости кальцевофосфатных стекол с различным соотношением CaO/P₂O₅.

Заключение

Полученные экспериментальные данные говорят о наибольшей перспективности использования стекол состава 50CaO-50P₂O₅ продемонстрировавшие возможность растворения в водной среде с выделением ионов фосфора и кальция, являющиеся одними из основных макроэлементов, участвующих в процессах роста и развития растений. Благодаря тому, что выбранный состав относится к метафосфатной области системы CaO-P₂O₅ он обладает высокой технологичностью и может быть легко модифицирован путем введения таких добавок как K₂O, CuO, Fe₂O₃, MnO и др., которые будут одновременно служить как дополнительными источниками макро- и микроэлементов для выращиваемых растений, так и инструментами для регулирования скоростью и полнотой растворения стекол и величиной pH среды, в которой они будут растворяться.

Авторы работы выражают благодарность Центру коллективного пользования РХТУ им. Менделеева за проведение исследований методом оптической спектроскопии индуктивно-связанной плазмы.

Список литературы

1. Егоров, В. С. // Проблемы агрохимии и экологии. – 2016. - № 1. – С. 63-64.
2. Карапетян К. Г. Технология удобрений и биосорбентов на основе фосфатных стекол: дис. ... д-ра технических наук: 05.17.01 / Карапетян Кирилл Гарегинович; Санкт-Петербургский горный университет. - Санкт-Петербург, 2020. - 330 с.
3. Свойства, получение и применение минеральных удобрений: Учеб. пособие / Б. А. Дмитриевский, В. И. Юрьева, В. А. Смелик и др. – СПб.: Проспект Науки, 2003. – 306 с.
4. P. S. Chauhan, A. Singh, R. P. Singh, M. H. Ibrahim, Environmental impacts of organic fertilizer usage in agriculture, Org. fertiliz. Types, Product. Environ. Mental Impact (2012) 63–84.
5. Advancing controlled-release phosphate glasses as sustainable fertilizers: Microelement-enhanced formulations and dissolution behavior analysis / T. Labbilita, M. Ait-El-Mokhtar, M. A. Harech et al. // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2024/ - Vol. 625. - P. 8-20.
6. Design and performance of a multicomponent glass fertilizer for nutrient delivery in precision agriculture / J. Soares, T. W. Boaventura, A. A. de Moura et al. // ACS Agricultural science & technology. – 2025/ - Vol. 5. – P. 142-157.
7. Controller-release fertilizers from phosphate glass-matrix: A new ecological approach to match nutrients release with plants demand / T. Labbilita, M. Ait-El-Mokhtar, M. Anli et al. // Ceramica y Vidrio. – 2023/ Vol. 62. – P. 571-587.

УДК 666.914

Китаева А.А., Потапова Е.Н., Рудомазин В.В.

Модифицирование цемента диатомитом и пластифицирующей добавкой**Китаева Анна Александровна** – магистрант 2-го года обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; e-mail: led2014.qq6@gmail.com**Потапова Екатерина Николаевна** – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Рудомазин Виктор Викторович – начальник отдела

Федеральное государственное автономное учреждение «Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики», Россия, Москва, Стремянный переулок д.38.

Рассмотрено влияние обожженного диатомита на реологические и прочностные свойства композиций на основе портландцемента ЦЕМ I 42,5Н. Показано, что увеличение содержания диатомита до 15 % приводит к повышению нормальной густоты, изменению сроков схватывания и улучшению прочностных характеристик на поздних сроках твердения. Установлено, что оптимальной дозировкой диатомита является 10–15 % от массы цемента. Изучено влияние поликарбоксилатного суперпластификатора Pulmix 4030 на физико-механические характеристики модифицированных составов. Показана эффективность комплексного применения диатомита и суперпластификатора, обеспечивающего снижение водопотребности, улучшение структуры цементного камня и достижение высоких пределов прочности при сжатии (до 80,2 МПа). Объяснены физико-химические процессы, происходящие при гидратации и пуццоланической реакции, в зависимости от дозировки добавок. Полученные результаты позволяют рекомендовать данные составы для практического применения в производстве экологически и экономически эффективных цементных материалов.

Ключевые слова: портландцемент, диатомит, суперпластификатор, предел прочности при сжатии.

Modification of cement with diatomite and a plasticizing additiveKitaeva A.A.¹, Potapova E.N.¹, Rudomazin V.V.²¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation²Research Institute “Environmental Industrial Policy Centre”, Moscow, Russian Federation

The article investigates the effect of calcined diatomite on the rheological and strength properties of compositions based on Portland cement CEM I 42.5N. It is shown that increasing the diatomite content up to 15% leads to an increase in normal consistency, changes in setting times, and improvement of strength characteristics at later curing stages. The optimal dosage of diatomite was determined to be 10–15% by weight of cement. The influence of polycarboxylate superplasticizer Pulmix 4030 on the physical and mechanical properties of the modified compositions was also studied. The effectiveness of combined application of diatomite and superplasticizer was demonstrated, resulting in reduced water demand, improved cement paste structure, and achievement of high compressive strength values (up to 80.2 MPa). Physicochemical processes occurring during hydration and pozzolanic reaction are explained in relation to additive dosage. The obtained results justify the recommendation of these compositions for practical use in the production of environmentally and economically efficient cement-based materials.

Keywords: portland cement, diatomite, superplasticizer, compressive strength.

Введение

Вяжущие материалы по-прежнему остаются ключевым компонентом в строительной индустрии, обеспечивая прочность, надежность и долговечность конструкций. Однако традиционное производство портландцемента связано с высоким энергопотреблением и значительными выбросами углекислого газа, что делает актуальным поиск путей снижения его доли в композициях без ущерба для эксплуатационных характеристик. Одним из перспективных направлений решения этой проблемы является частичная замена цемента активными минеральными добавками, такими как диатомит и пр. [1]. Диатомит, представляющий собой осадочную, богатую кремнеземом породу аморфной структуры, после термической обработки проявляет высокую пуццоланическую активность [2], обусловленную способностью взаимодействовать с гидроксидом кальция, образующимся при гидратации цемента, с

образованием малорастворимых новообразований. Это позволяет использовать диатомит не только как микронаполнитель, но и как активную добавку, способствующую повышению плотности и прочности цементного камня [3]. Кроме того, применение диатомита в составах цементных систем открывает возможность снижения объема используемого клинкера, что напрямую влияет на уменьшение энергозатрат и объемов выбросов CO₂ при производстве цемента. Вместе с тем, недостаточно изучено влияние диатомита на реологические свойства цементного теста, сроки схватывания и кинетику набора прочности, особенно в сочетании с современными суперпластификаторами поликарбоксилатного типа, не до конца определены оптимальные концентрации диатомита, обеспечивающие баланс между технологичностью смесей и физико-механическими характеристиками готовых изделий. Настоящее исследование

направлено на оценку влияния обожженного диатомита на основные свойства композиций на основе портландцемента ЦЕМ I 42,5Н, а также на выявление рациональных соотношений в комплексном использовании диатомита и суперпластификатора Pulmix 4030. Особое внимание уделено анализу изменений нормальной густоты, сроков схватывания и пределов прочности при сжатии в зависимости от содержания диатомита и дозировки пластифицирующей добавки. Также рассматриваются потенциальные экономические и экологические преимущества за счет снижения расхода портландцемента при сохранении требуемых показателей качества строительных материалов. Полученные результаты могут быть использованы при разработке новых составов экологически эффективных и экономически целесообразных цементных композитов с пониженным содержанием клинкера.

Экспериментальная часть

В работе использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5Н производства ООО «ХайдельбергЦемент Рус» в пос. Новогуровский, обожженный при 900 °С диатомит производства ЗАО «Строительная корпорация» и суперпластификатор Pulmix 4030 производства ООО «Полипласт».

Ранее было показано [4], что с повышением температуры термической обработки повышается количество поглощенного гидроксида кальция и увеличивается пуццолановая активность диатомита. Результаты испытаний по определению активности диатомита, обожженного при 600, 700, 800 и 900 °С, классическим методом в соответствии с [5] представлены на рис. 1. Пуццоланическая активность диатомита, обожженного при 600 °С, составила 378,3 мг/г, при 700 °С – 554,0 мг/г, при 800 °С – 551,2 мг/г, при 900 °С – 542,0 мг/г.

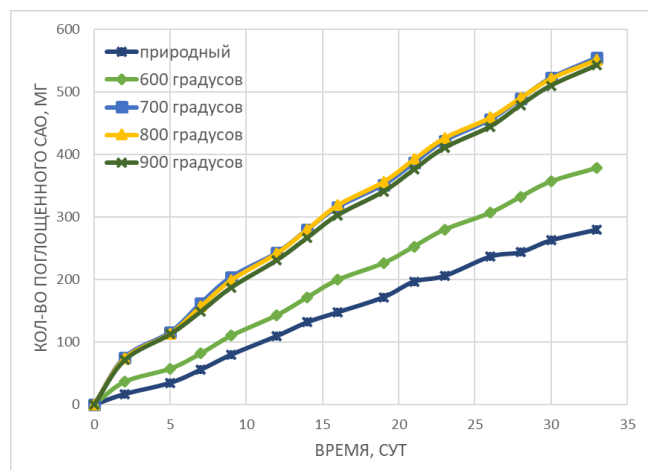


Рис. 1. Результаты определения активности природного диатомита и обожженного при различных температурах классическим методом

Установлено, что самой высокой пуццоланической активностью обладает диатомит, обожженный при 700 и 800 °С – полученные в ходе эксперимента значения практически идентичны для

материала при данных температурах обжига, а при температуре 900 °С достигается активность, которая всего на 9-12 мг/г ниже. Поскольку на предприятии ЗАО «Строительная корпорация» очень много отходов диатомита, обожженного при 900 °С, то в дальнейших исследованиях использовали именно этот диатомит.

В ходе исследования выяснено, что влияние диатомита (Д) на нормальную густоту (НГ) цементного теста составов ЦЕМ I 42,5Н (ПЦ) с диатомитом (табл. 1) таково, что увеличение на 5 % содержания диатомита в составе портландцемента ведет к повышению на 13 % количества воды относительно бездобавочного состава. Сроки схватывания (СС) с увеличением количества диатомита вплоть до 10 % сокращаются. А введение диатомита свыше 15 % приводит к замедлению СС.

Таблица 1 – Нормальная густота и сроки схватывания составов ЦЕМ I 42,5Н с диатомитом

Состав	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин	
		начало	конец
ПЦ Б/Д	29,7	60	130
ПЦ + 5% Д	32,4	20	60
ПЦ + 10% Д	36,8	15	50
ПЦ + 15% Д	40,6	35	70
ПЦ + 20% Д	44,7	30	110
ПЦ + 30% Д	48,6	25	105

Пределы прочности при сжатии всех составов ЦЕМ I 42,5Н с диатомитом (табл. 2) в начальные сроки твердения не превышают значения, достигнутые бездобавочными образцами (39,4 МПа). Начиная с 7 сут наблюдается превышение рассматриваемого показателя для Б/Д портландцемента составами с 5 %, 10 % и 15 % диатомита (54,6 МПа, 55,3 МПа и 49,5 МПа соответственно); также отмечено, что содержание диатомита свыше 20 % не повышает прочность образцов.

Таблица 2 – Пределы прочности при сжатии составов ЦЕМ I 42,5Н с диатомитом

Состав	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте			
	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут
ПЦ Б/Д	20,1	39,4	46,9	50,3
ПЦ + 5% Д	17,6	35,8	54,6	57,2
ПЦ + 10% Д	16,7	35,2	54,3	55,4
ПЦ + 15% Д	13,1	36,2	49,5	52,5
ПЦ + 20% Д	7,6	24,3	30,4	39,4
ПЦ + 30% Д	4,5	17,1	27,8	35,5

Результаты испытаний дают понять, что наиболее целесообразным является модификация пластифицирующей добавкой (СП) композиций, содержащих 10 % и 15 % обожженного диатомита. Введение суперпластификатора на основе поликарбоксилатных эфиров в композицию, состоящую из ЦЕМ I 42,5Н и 10 % диатомита, показало (табл. 3), что интенсивный водоредуцирующий эффект проявляется вплоть до достижения концентрации СП в 0,10 %

включительно, далее – изменения показателей не выявляются. СС до этого количества СП удлиняются, а с увеличением концентрации – сокращаются.

Таблица 3 – Нормальная густота и сроки схватывания составов ЦЕМ I 42,5Н с 10 % диатомита и суперпластификатором

Состав	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин	
		начало	конец
ПЦ + 10% Д + 0% СП	36,8	15	50
ПЦ + 10% Д + 0,05% СП	33,4	45	100
ПЦ + 10% Д + 0,10% СП	29,5	60	120
ПЦ + 10% Д + 0,15% СП	29,3	60	80
ПЦ + 10% Д + 0,20% СП	29,1	60	80

Наибольшим пределом прочности при сжатии на 28 сут в 80,2 МПа обладает состав с 0,10 % СП (табл. 4). Следующий по прочности – с 0,15 % СП (76,4 МПа), далее – с 0,05 % СП (73,0 МПа).

Таблица 4 – Пределы прочности при сжатии составов ЦЕМ I 42,5Н с 10 % диатомита и суперпластификатором

Состав	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте			
	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут
ПЦ + 10% Д + 0% СП	16,7	35,2	54,3	55,4
ПЦ + 10% Д + 0,05% СП	30,6	46,6	60,2	73,0
ПЦ + 10% Д + 0,10% СП	38,0	51,6	73,5	80,2
ПЦ + 10% Д + 0,15% СП	36,5	47,2	65,4	76,4

Модифицирование суперпластификатором составов ЦЕМ I 42,5Н с 15 % диатомита (табл. 5) показало, что интенсивное снижение водопотребности также наблюдается до концентрации СП 0,10 %, после – изменений НГ практически нет. Влияние на СС – аналогично составам ЦЕМ I 42,5Н с 10 % диатомита.

Таблица 5 – Нормальная густота и сроки схватывания составов ЦЕМ I 42,5Н с 15 % диатомита и суперпластификатором

Состав	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин	
		начало	конец
ПЦ + 15% Д + 0% СП	40,6	30	60
ПЦ + 15% Д + 0,05% СП	34,8	30	65
ПЦ + 15% Д + 0,10% СП	32,9	50	80
ПЦ + 15% Д + 0,15% СП	32,7	50	90
ПЦ + 15% Д + 0,20% СП	32,2	30	50

Результаты определения пределов прочности при сжатии (табл. 6) показали, что максимальный на 28 сут (71,0 МПа) достигается составом с 0,15 % СП, следующий по прочности – с 0,10 % СП (67,2 МПа) и далее – 0,05 % СП (64,3 МПа).

Заключение

Таким образом, в ходе исследования было выяснено, что введение обожженного диатомита в состав портландцемента ЦЕМ I 42,5Н оказывает комплексное влияние на технологические и эксплуатационные свойства цементных композитов. Установлено, что увеличение содержания диатомита

до 15 % приводит к повышению нормальной густоты цементного теста, что связано с высокой удельной поверхностью и способностью диатомита связывать воду. При этом сроки схватывания изменяются нелинейно: при содержании диатомита до 10 % наблюдается ускорение схватывания, тогда как дальнейшее увеличение доли диатомита (>15 %) вызывает замедление этих процессов. Что касается прочности при сжатии, то уже на ранних сроках твердения (7 сут) составы с содержанием диатомита 5–15 % демонстрируют более высокие значения по сравнению с бездобавочным цементом, достигая максимальных значений к 28 сут.

Таблица 6 – Пределы прочности при сжатии составов ЦЕМ I 42,5Н с 15 % диатомита и суперпластификатором

Состав	Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте			
	1 сут	3 сут	7 сут	28 сут
ПЦ + 15% Д + 0% СП	13,1	36,2	49,5	52,5
ПЦ + 15% Д + 0,05% СП	26,5	39,7	56,4	64,3
ПЦ + 15% Д + 0,10% СП	27,8	49,4	61,1	67,2
ПЦ + 15% Д + 0,15% СП	28,2	50,7	67,6	71,0

Наиболее эффективным оказалось комплексное применение диатомита и поликарбоксилатного суперпластификатора Pulmix 4030. Анализ показал, что введение СП обеспечивает выраженный водоредуцирующий эффект, обусловленный электростатическим отталкиванием и стерической стабилизацией частиц цемента. Этот эффект наиболее интенсивно проявляется при концентрации суперпластификатора до 0,10 % массы смеси. Дальнейшее увеличение количества СП практически не приводит к снижению водопотребности, поскольку адсорбционный слой достигает предельной плотности, и молекулы добавки уже не могут дополнительно диспергировать частицы.

Также выявлены закономерности в кинетике схватывания. При содержании СП до 0,10 % сроки схватывания увеличиваются, что связано с точечной адсорбцией молекул пластификатора и постепенным протеканием реакций гидратации. Однако при дальнейшем увеличении дозировки СП (>0,10 %) начинается активная адсорбция на большем числе активных центров, равномерное распределение воды и ускорение реакций образования гидросиликатов кальция (ГСК). В системах с 15 % диатомита этот эффект усиливается за счёт пуццоланической реакции между аморфным SiO₂ из состава диатомита и Са(ОН)₂, образующимся при гидратации клинкерных минералов. Это способствует снижению щелочности среды и формированию дополнительного количества ГСК, что положительно влияет на плотность и прочность цементного камня.

Касательно прочностных характеристик, для составов с 10 % диатомита максимальную прочность (80,2 МПа на 28 сут) обеспечила дозировка СП в 0,10

%. При этом происходит оптимальное распределение молекул суперпластификатора на поверхности цементных частиц, обеспечивающее равномерную диспергацию и эффективное протекание реакций гидратации. Избыток СП (0,15–0,20 %) может негативно влиять на начальный этап гидратации, так как часть воды становится недоступной из-за чрезмерной подвижности системы и наличия гидрофобных боковых цепей в структуре полимера. В свою очередь, при слишком низкой дозировке (0,05 %) адсорбция СП осуществляется дисконтинуально, и степень диспергирования недостаточна для формирования однородной и плотной структуры.

Для составов с 15 % диатомита максимальная прочность (71,0 МПа на 28 сут) была достигнута при использовании 0,15 % СП. В данном случае повышенная доля диатомита, обладающего пуццоланической активностью, усиливает взаимодействие с $\text{Ca}(\text{OH})_2$, что создаёт условия для более эффективного протекания реакции гидратации и формирования плотной структуры. Однако при недостаточной дозировке СП (0,05–0,10 %) эта активность реализуется менее полно, что ограничивает рост прочности.

Результаты настоящего исследования открывают перспективы для дальнейшей разработки экологически безопасных и экономически целесообразных строительных материалов,

соответствующих принципам устойчивого развития и «зелёного» строительства.

Список литературы

1. Барчуков В.В, Сумароков М.Ю., Бузаева М.В., Климов Е.С. Физико-химическое модифицирование отходов производства диатомового кирпича для использования в качестве сорбционного материала / Известия Самарского научного центра РАН. – 2014. – № 4-3. – С. 504-506.
2. Черкасов, В.Д., Бузулуков В.И., Емельянов А.И., Черкасов Д.В. О химическом модифицировании диатомита и возможности его дальнейшего использования в качестве активной минеральной добавки в цементы / Вестник ВолГАСУ. Сер: Стр-во и архит. – 2013. – Вып. 31(50). – Ч.2. Строительные науки. – С. 207–210.
3. В. И. Бузулуков, В. Т. Ерофеев, А. И. Емельянов. Портландцемент, модифицированный активными минеральными добавками на основе диатомита/ Региональная архитектура и строительство. – 2014. – № 4. – С. 5-9.
4. Китаева А.А., Потапова Е.Н. Влияние диатомита на свойства цементов/ Успехи в химии и химической технологии. 2024. Т. 38. № 2. С. 17-19.
5. Бутт Ю. М., Тимашев В. В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. Учебное пособие для химико-технологических специальностей вузов. М.: «Высш. Школа», 1973. – С. 268 – 272.

УДК 666.221.3 666.221.4 666.221.6

Коврев Я.С.

Перспективы применения боросиликатных стекол с повышенным содержанием оксида сурьмы в оптике

Коврев Ярослав Сергеевич – студент группы Н-42; s.y.kovrev@gmail.com .

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье исследуются свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, с повышенным содержанием Sb_2O_3 . Основное внимание уделяется влиянию оксида сурьмы на физико-химические характеристики стекол, включая показатель преломления, плотность и оптические свойства. Также рассматривается стеклообразующая система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ как перспективная альтернатива традиционным составам для создания высокопреломляющих стекол с меньшей плотностью.

Ключевые слова: боросиликатные стекла, оксид сурьмы, оптические свойства, показатель преломления, плотность.

Perspectives for Application of Borosilicate Glasses with Increased Content of Antimony Oxide in Optics

Kovrev Y.S.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article investigates the properties of glasses in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system with an increased content of Sb_2O_3 . The main focus is on the influence of antimony oxide on the physico-chemical characteristics of the glasses, including the refractive index, density, and optical properties. The glass-forming system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ is considered as a promising alternative to traditional compositions for the creation of high-refractive-index glasses with lower density.

Key words: borosilicate glasses, antimony oxide, optical properties, refractive index, density

Введение

Оптические стекла играют ключевую роль в современных технологиях, обеспечивая высокое качество изображения, минимизацию аберраций и компактность оптических приборов. Их свойства — показатель преломления, дисперсия, плотность, химическая стойкость — определяют применение в фототехнике, медицине, телекоммуникациях и космической отрасли. Однако традиционные составы с оксидами свинца (PbO) или лантана (La_2O_3) обладают существенными недостатками: высокой стоимостью, токсичностью или повышенной плотностью. Для их минимизации необходимо производить поиск новых или корректировку имеющихся составов, улучшая характеристики и/или технологию получения.

Влияние Sb_2O_3 на физико-химические характеристики стекол

Существует множество факторов, которые в той или иной степени оказывают влияние на целевые характеристики оптического стекла. Очевидно, что химический состав оптического стекла играет главную роль при формировании большинства его физических, химических и технологических свойств. В природе встречаются 92-94 элемента таблицы Менделеева, и при этом, опытным путем, выяснилось, что пригодны из них для использования в изготовлении оптического стекла почти все, за исключением благородных газов, газообразных и высокорadioактивных элементов (более 80 элементов). Чаще всего в составе используют 5-8, иногда также возможно использование до 12 различных элементов. Таким образом существует большое множество различных составов оптических стекол, особенно с учетом того фактора, что в одной и той же системе, в зависимости от соотношения

компонентов, могут получаться совершенно разные свойства.

Оксид сурьмы (III) является важным компонентом в стеклах и может значительно менять их физико-химические характеристики. По способности оксидов образовывать сетку стекла, Sb_2O_3 может выступать как модификатор и сеткообразователь в различных стеклообразующих системах. Чаще всего он применяется в качестве модификатора, снижая степень связности, что с учетом возможности изменения степени окисления (Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5) и координационного числа (4 и 6 [1]) сурьмы значительно усложняет структуру стекла. В качестве сеткообразователя оксид сурьмы образует тригональные пирамиды SbO_3 , где атом сурьмы координирован с тремя атомами кислорода (координационное число 3). Эти пирамиды соединяются в цепочки или слои через общие кислородные атомы, создавая основу матрицы стекла [2].

Таким образом, при добавлении небольшого количества Sb_2O_3 в состав стекла, оксид в большей степени проявляет качества модификатора. При этом наблюдается: увеличение поляризуемости, а также уменьшение степени связности и появлению менее прочных связей. Отсюда следует, как правило, понижение температуры стеклования, а также ослабление поверхностного натяжения. Данный тезис подтверждается статьей [3], автор утверждает, что увеличение Sb_2O_3 до 30 мол. % в системе $(60-x)\text{ZnO}-x\text{Sb}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ вызвало понижение T_g на 150 °C, увеличение химической стойкости и неоднозначное действие на ТКЛР.

Что касается влияния на оптические свойства, добавление Sb_2O_3 сдвигает край фундаментального поглощения в сторону больших длин волн [4]. Это

может быть связано с появлением немостиковых кислородов.

Следует добавить, что присутствие Sb_2O_3 также влияет на цвет итогового стекла, придавая ему различные оттенки в зависимости от концентрации и условий синтеза. В большинстве случаев, этот компонент может привести к желтому окрашиванию. Также, в некоторых случаях, возможно применение Sb_2O_3 как глушителя, что приводит к уменьшению прозрачности, за счет увеличения рассеивания света.

В довершение, оксид сурьмы также влияет на оптические постоянные. Введение в состав стекла Sb_2O_3 приводит к увеличению показателя преломления [5]. Это можно объяснить тем, что сурьма тяжелый компонент, а, согласно общей тенденции, его введение в состав стекла должно увеличивать показатель преломления. Также сурьма еще легко поляризуема, что тоже должно повышать этот показатель. Такое увеличение показателя может быть более внушительным по сравнению с другими оксидами, такими как GeO_2 [6]. Согласно [7] Sb_2O_3 уменьшает дисперсию в коротковолновой части спектра и, следовательно, увеличивает число Аббе.

В промышленности Sb_2O_3 используется в качестве осветлителя в стеклах в количестве от 0,1% до 1% по массе. Его добавление способствует уменьшению количества пузырей в стекле, тем самым повышая качество стекла. Например, при концентрации около 1% наблюдается значительное осветление, а также увеличение диаметра пузырей до 600 мкм и их количества до 13 в 1 см^3 [8].

Повышенным количеством Sb_2O_3 , содержащемся в стекле, в большинстве случаев, можно считать концентрацию свыше 1-2 мол. %, в зависимости от состава стекла и его назначения. Это следует из того, что Sb_2O_3 в основном применяется в качестве осветлителя с содержанием в стекле до 1-2 мол. %.

Таблица 1. Свойства $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ системы, указанные в статье [9]

Содержание Sb_2O_3 , мол. %	n_D (при 633 нм)	Плотность, г/см ³
0	1,440	1,797
10	1,451	2,394
20	1,667	2,930
30	1,708	3,406
40	1,810	3,994
50	1,865	4,369
60	1,895	4,474
70	1,922	4,713
80	1,997	4,887
90	2,001	5,073
100	2,001	5,054

Наиболее важным представляется влияние на светопропускание и оптические постоянные. К такому влиянию можно отнести показатель преломления (и плотность) для двухкомпонентной системы [9] (приведены в таблице 1).

Как видно из таблицы 1, показатель преломления и плотность чрезвычайно быстро растут с увеличением Sb_2O_3 .

В книге [10] приводятся данные, что в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, при повышенном количестве Sb_2O_3 , этот оксид является сеткообразователем. Кроме того, ионы сурьмы повышают: коэффициент преломления света, удельный вес, электрическое сопротивление, коэффициент линейного расширения, а также понижают термостойкость стекла. Особенно характерным признаком сурьмяных стёкол является большое светопропускание в ИК-области. В дополнение, необходимо подчеркнуть, что при содержании Sb_2O_3 выше 35% наблюдается область сильного вспучивания шихты, ниже этой концентрации наблюдается только незначительное увеличение объема.

Отдельно стоит сказать, что во многих источниках упоминается, что Sb_2O_3 придает желтую окраску стеклу, которая проявляется почти сразу же после его добавления (т.е. более чем 1% вызывает окрашивание) и нарастает по мере увеличения концентрации Sb_2O_3 .

Стекла с повышенным содержанием Sb_2O_3 находят свое применение в тех же различных областях, что и высокопреломляющие стекла. В то же время, за счет возрастающей, с увеличением Sb_2O_3 , химической стойкости [3], не исключено применение данных стекол в качестве защитных покрытий или для использования в агрессивных средах.

Стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Существует множество различных систем, в которых возможно получение оптического стекла (таблица 2). Основная классификация оптических стекол по показателю преломления (n_D или n_e) и числу Аббе (v_D или v_e) подразделяет оптические стекла на две основные группы: флинт и кроны. К флинтам относят стекла с показателем преломления $> 1,6$ и коэффициентом дисперсии < 55 [11]. Соответственно, кроны имеют обратные требования: показатель преломления $< 1,6$ и коэффициент дисперсии > 55 [11]. Для наглядного представления всех категорий была разработана диаграмма Аббе в координатах этих двух свойств $n_e - v_e$. Она изображена на рисунке 1. Близкие по значениям стекла образуют области (поля), они являются типами стекол со специальными названиями, указанными в таблице 2.

Таблица 2. Системы, на основе которых создана значительная часть всех промышленных оптических стекол [Полухин, В. Н. Обзор стеклообразующих систем, используемых для синтеза оптических стекол различных типов / В. Н. Полухин // Физика и химия стекла. – 1980. – Т. 6, № 6. – С. 641-650.]

№	Основные компоненты системы	Тип стекла
1	$\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--(K}_2\text{O)--Al}_2\text{O}_3\text{--(KHF}_2\text{)--...}$	ЛК
2	$\text{B}_2\text{O}_3\text{--(SiO}_2\text{)--P}_2\text{O}_5\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--(La}_2\text{O}_3\text{)--BaO--...}$	ФЛ, ТФК
3	$\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O--K}_2\text{O--(Me}_2\text{O)--(Al}_2\text{O}_3\text{)--...}$	К
4	$\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--(Na}_2\text{O)--(K}_2\text{O)--(ZnO)--BaO--(Al}_2\text{O}_3\text{)--...}$	БК, ТК
5	$\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--(ZnO)--(BaO)--ZrO}_2\text{--(Y}_2\text{O}_3\text{)--...}$	СТК
6	$\text{Al(PO}_3\text{)}_3\text{--Na}_2\text{PO}_3\text{--Me}_2\text{F--AlF}_2\text{--...}$	ОК
7	$\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--(Na}_2\text{O)--K}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--PbO--(KHF}_2\text{)--...}$	КФ
8	$\text{SiO}_2\text{--(B}_2\text{O}_3\text{)--(Na}_2\text{O)--K}_2\text{O--ZnO--BaO--(Al}_2\text{O}_3\text{)--PbO--...}$	БФ
9	$\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--(GeO}_2\text{)--La}_2\text{O}_3\text{--Me}_2\text{O--ZrO}_2\text{--(Me}_2\text{O}_5\text{)--(WO}_3\text{)--...}$	ТБФ
10	$\text{SiO}_2\text{--K}_2\text{O--(TiO}_2\text{)--PbO--(KHF}_2\text{)}$	Л, Ф, ТФ
11	$\text{SiO}_2\text{--(B}_2\text{O}_3\text{)--PbO--...}$	СТФ
12	$\text{TeO}_2\text{--WO}_3\text{--...}$	СТФ
13	$\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--(Me}_2\text{O)--Sb}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O--...}$	ОФ
14	$\text{(SiO}_2\text{)--B}_2\text{O}_3\text{--(Me}_2\text{O)--Al}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--PbO--...}$	ОФ

Отдельно стоит упомянуть, что два типа стёкол ОФ (особые флинты) и ОК (особые кроны) обладают особым ходом кривой дисперсии, поэтому они не имеют собственных полей на диаграмме Аббе. Эти стёкла могут размещаться в любых полях, которые обычно занимают кроны и флинты. Тип особых флинтов также может включать в себя различные другие типы стекол с особыми характеристиками, например курц-флинты — это флинты с низкой

дисперсией, которые обеспечивают хорошую цветокоррекцию и имеют меньшие значения относительной частной дисперсии по сравнению с обычными флинтами. Они часто содержат оксиды лантана и свинца. Согласно [12, 13], предположительно, курц-флинты характеризуются показателем преломления в диапазоне 1,5-1,7 и числом Аббе в интервале 30-50.

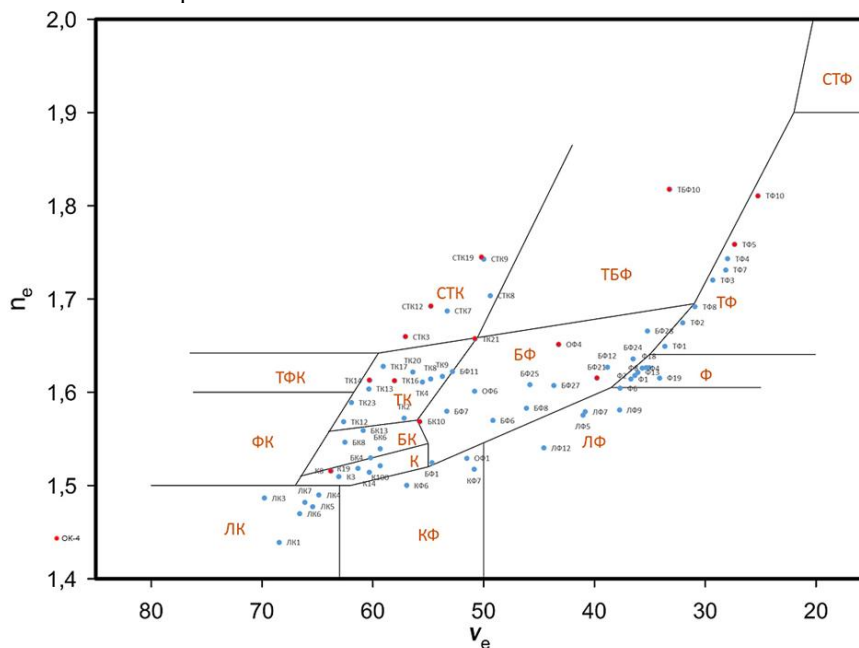


Рисунок 1. Диаграмма Аббе для современного каталога оптического стекла, выпускаемого ЛЗОСом (красным цветом обозначаются наиболее популярные марки стекла) [АО ЛЗОС : официальный сайт. – URL: <https://www.lzos.ru/opglass/opgrus.htm> (дата обращения: 22.12.2024)]

Таблица 3. Свойства системы $\text{Na}_2\text{O--Sb}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ легированной Er_3^+ [14]

Название состава	Содержание Sb_2O_3 , мол. %	Плотность, г/см ³	Показатель преломления	T_g , °C	$\alpha \times 10^{-7}$, °C ⁻¹
SBS1	10	3,195	1,746	371	55,9
SBS ₂	20	3,283	1,787	369	60,8
SBS ₃	25	3,497	1,810	363	65,3
SBS4	30	3,620	1,857	352	77,7
SBS5	35	3,809	1,881	350	87,2

Среди различных составов оптических стекол выделяется система $\text{Na}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, в которой Sb_2O_3 играет важную роль. К преимуществам данной системы можно отнести ее высокую прозрачность в видимом и ИК диапазонах, а также термическую стабильность [14] и относительно низкую температуру варки. В статьях [5, 14] рассматривается данная система, легированная ионами Er^{3+} с количеством Sb_2O_3 от 10 до 35 мол. %. В статье авторы приводят экспериментальные данные, обобщенные в таблице 3. Следовательно, можно сделать вывод, что данная система обладает хорошим балансом высокого показателя преломления и сравнительно небольшой плотности.

Заключение

Итоги проведенного исследования подтверждают перспективность использования боросиликатных стекол с повышенным содержанием оксида сурьмы в оптической промышленности. Стекла в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ обладают высоким показателем преломления (до 1.88) и относительно низкой плотностью ($<4 \text{ г/см}^3$), что при сравнительно низкой температуре синтеза (температура варки не превышает 1400°C) делает их перспективными для создания пассивных или активных оптических элементов, которые возможно применять в различных сферах (фототехника, дополненная реальность, космическая промышленность и т.д.). Изучение этой системы и тщательная проработка вопросов состава и технологий производства для достижения максимальных эксплуатационных характеристик открывает путь к разработке новых материалов для оптики, отвечающих современным требованиям.

Список литературы

1. Санкт-Петербургский словарь. [Электронный ресурс] — URL: <https://sanstv.ru/dict/сурьма> (дата обращения: 05.06.2024)
2. Сом Т., Кармакар Б. Антимониатные стекла и их нанокompозиты для оптических, фотонных и нанофотонных применений // Glass Science and Technology Section, Glass Division, Central Glass and Ceramic Research Institute Council of Scientific and Industrial Research (CSIR, India). – 2010. – С. 1–40.
3. Чакветадзе, Д. К. Припоечные композиты на основе стекол систем $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{R}_2\text{O}-\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) : специальность 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Чакветадзе Джулия Кобаевна. – Москва, 2019. – 141 с.1. Справочник химика. Т. 3. М.: Химия, 1964. – С.58.
4. Зиятдинова, М. З. Синтез и спектральные свойства иттрий-алюмооборатных стекол, активированных ионами церия, тербия и сурьмы :

специальность Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Зиятдинова Мариям Зиннуровна. – Москва, 2018. – 115 с.

5. Spectroscopic properties of Er^{3+} -doped $\text{Na}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses / Q. Qian, Y. Wang, Q.Y. Zhang, et al. // journal of non-crystalline solids. 2008. Vol. 354. No. 18. 1981-1985.

6. Компания ТД «АБН» : официальный сайт. – URL: https://www.abn.ru/articles/894-abn_stekla_dlya_izgotovleniya_opticheskikh_volokon_i_kabeley/ (дата обращения: 05.06.2025)

7. Оптико-механическая промышленность: научно-технический сборник / Государственный ордена Ленина оптический институт им. С.И. Вавилова. - 1981. - № 3. - 53 с.

8. Мартюхова, Д. А. Влияние осветлителей на дегазацию авиационного и тарного стекол / Д. А. Мартюхова, Г. Р. Галиева, Н. Ю. Михайленко // Успехи в химии и химической технологии.. – 2016. – Т. 30, № 7. – С. 69-71.

9. Terashima K. et al. Structure and Nonlinear Optical Properties of $\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ Binary Glasses // Journal of the Ceramic Society of Japan. 1996. Vol. 104. № 11. P. 1008–1014.

10. Стеклообразное состояние / Государственный комитет по координации научно-исследовательских работ СССР, государственный комитет совета министров БССР по координации научно-исследовательских работ, всесоюзное химическое общество им. Д. И. Менделеева ; под ред. М. А. Матвеева, Н. Н. Ермоленко. – Минск : Государственный научно-исследовательский институт стекла, 1964. – 84 с.

11. Оптические свойства стекла: учеб. пособие / Н. В. Попович, Н. Ю. Михайленко, Н. В. Голубев. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015. – 112 с. ISBN 978-5-7237-1242-3

12. Патент № 2498950 Российская Федерация, МПК C03C 3/066. Оптическое стекло типа курц-флинт : № 2012123192/03 : заявл. 06.06.2012 : опубл. 20.11.2013 / Молев В. И., Ромейкова С. П., Громова Л. В., Белоусов С. П., Понин О. В. – 1 с.

13. Brevet № FR2576010A1 IPC C03C3/0745. verre optique ne contenant ni cdo ni tho2, ayant un indice de refraction de 1,73 a 1,78 et un coefficient d'abbe de 30 a 34, et presentant une tres bonne stabilite a la divitrification: № 2576010 : declaration 1986-01-13 : publié 1986-07-18 / Danuta Grabowski, Ludwig Ross – 7 p.

14. Thermal stability and spectroscopic properties of Er^{3+} -doped antimony-borosilicate glasses / Q. Qian, C. Zhao, G.F. Yang et al. // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2008. Vol. 71. No. 1. P. 280-285.

УДК 666.952

Котов А.Н., Зо Тхет Маунг, Ньи Мин Кхант, Шехобалова М.С., Вартанян М.А., Беляков А.В.
**Сравнительный анализ глин некоторых месторождений России, Узбекистана и Республики
Союз Мьянма**

Котов Артем Николаевич – аспирант 3 курса кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, e-mail: rangdang68@icloud.com;

Зо Тхет Маунг – аспирант 3-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Ньи Мин Кхант – магистр 2 курса кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Шехобалова Маргарита Сергеевна – студент 4 курса кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Вартанян Мария Александровна – к.т.н., доцент, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Беляков Алексей Васильевич – д.х.н., профессор, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе были приведены и описаны структуры групп глинистых минералов. Приведены химические составы перспективных месторождений глин РФ, республик Узбекистан и Союз Мьянма. Описан химический состав и даны рекомендации по применению некоторых глин в зависимости от химического и минералогического состава.

Ключевые слова: глина, каолин, каолинит, монтмориллонит, химический состав.

**Comparative analysis of clays from some deposits in Russia, Uzbekistan and the Republic of the
Union of Myanmar**

Kotov A.N., Zaw Thet Maung, Nyi Min Khant, Shekhobalova M.S., Vartanyan M.A., Belyakov A.V.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the structures of groups of clay minerals. The chemical compositions of promising clay deposits of the Russian Federation, the Republic of Uzbekistan and the Union of Myanmar are given. The chemical composition is described and recommendations for the use of some clays are given, depending on the chemical and mineralogical composition.

Keywords: clay, kaolin, kaolinite, montmorillonite, chemical composition.

В 2022 году, как отмечалось авторами ранее [1], из свободной продажи исчезли глины и каолины украинских месторождений, которые отличались высоким качеством и низким содержанием красящих примесей. На смену им пришло глинистое сырьё отечественных и зарубежных месторождений. Однако использование этих сырьевых материалов в отработанной десятилетиями технологии привело к проблемам брака и качества готовых изделий. Причиной этому является то, что перед производителями появилось изобилие отечественных и зарубежных глин и каолинов, но при смене сырья вопрос качества и свойств ушёл на второй план. Осуществляя переход на новое сырьё, при этом оставляя в технологии старые параметры, очевидно, что производитель никогда не выйдет на прежний уровень качества продукции. А для того, чтобы всё же выйти на прежний уровень качества, для начала необходимо ответственно подойти к вопросу входного контроля.

Известно, что сырьё для керамической промышленности условно можно разделить на основное и вспомогательное, и к основному относятся глинистые материалы. Для того, чтобы производителям определить подходит ли глина того или иного месторождения для производства определённых видов изделий, подходит ли к определённому способу формования и т.д.,

необходим определённый набор методик оценки, который содержится в ГОСТ 21216-2014.

Одним из основных параметров оценки глинистого сырья, который обязательно должен присутствовать во входном контроле – химический и минеральный состав. А изобилие на рынке отечественного и зарубежного глинистого сырья говорит о важности определения этих характеристик для того, чтобы определить их пригодность, разработать комплекс мер по очистке, корректировке используемых рецептур и, в дальнейшем, корректировке технологических параметров производства.

По минеральному составу глины можно разделить на несколько групп (каолинитовые, монтмориллонитовые, иллитовые и т.д.) [2], структуры которых представлены на рис. 1. Стоит отметить, что структура глинистых минералов сильно влияет на показатели основных свойств глинистых веществ, таких как способность к разжижению электролитом, чувствительность к сушке, число пластичности, связующая способность и т.д. [1, 3 – 4].

К каолинитовой группе относят каолинит, накрит, диксит с формулой $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, а также аллофан и галлуазит, несмотря на отличия в общей формуле. Как и все глинистые минералы, каолинит имеет слоистую структуру. Каолинитовые глины представляют собой неорганический полимер с

двумерной слоистой структурой, образуя двухслойный пакет (рис. 1, а). Так, в каолините каждый слой кремнекислородных тетраэдров соединён с алюмокислородными октаэдрами, причем четыре узла октаэдра заняты гидроксильными группами, что понижает симметрию кристалла. Внутренний слой гидроксидов расположен в той же плоскости, что и апикальный кислород, в то время как остальные три гидроксильные группы направлены в межслойное пространство и образуют водородную связь с кремнеземом соседнего слоя. Этим объясняется недостаток воды в межслойном пространстве [2].

К группе монтмориллонита относятся около двадцати минералов, например, монтмориллонит, бейделлит, нонтронит, сапонит, клеолит и другие. Монтмориллониты представляют собой тип диоктаэдрических филлосиликатов 2:1 с общей формулой: $(Al_{(2-y)}Mg_y)(Si_{(4-x)}Al_x)O_{10}(OH)_2M_{(x+y)} \cdot nH_2O$, где $y > x$ и М представляют собой межслойные обменные катионы. Глины монтмориллонитовой группы способны к набуханию и обладают способностью к обмену межслойными катионами. Отдельные слои глины состоят из двух слоёв кремнекислородных тетраэдров, которые связаны ковалентными связями со средним слоем алюмокислородных октаэдров посредством апикального кислорода (рис. 1, б). В октаэдрических позициях распространено замещение Al^{3+} на Fe^{2+} и Mg^{2+} , а также происходит замещение Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрах, которые придают внутреннему октаэдрическому слою общий отрицательный заряд. Однако этот отрицательный заряд по силе составляет лишь 1/3 часть отрицательного заряда иллита. Следовательно, смектитовая группа минералов неспособна эффективно связывать межпакетные катионы, а это говорит о том, что пакеты 2:1 не прочно связаны между собой. Это позволяет воде и другим полярным жидкостям проникать в межпакетное пространство, вызывая набухание. С водой в межпакетное пространство также входят ионы H^+ , Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} , которые нейтрализуют отрицательный заряд. Обычно эти обменные ионы в промежуточном слое гидратированы [2].

К группе гидрослод или иллитов относят мусковитные и гидробиотитовые минералы. Иллит имеет номинальную формулу $(K_{0,88}Al_2(Si_{3,12}Al_{0,88})O_{10} \cdot (OH)_2$. Это нерасширяющаяся глина 2:1, состоящая из двух тетраэдрических слоёв, которые соединяют центральный октаэдрический слой. В структуре один из каждого четырёх атомов кремния в тетраэдрах замещён на алюминия. Постоянное замещение четырёхвалентного кремния на трёхвалентный алюминий приводит к тому, что тетраэдрический слой несёт сильный отрицательный заряд. Некоторые атомы Al^{3+} замещены на Fe^{2+} и Mg^{2+} , в результате чего октаэдрический слой приобретает чистый отрицательный заряд, который нейтрализуется катионами K^+ , которые располагаются между пакетами и связаны ионными связями с базальными атомами кислорода

противолежащих тетраэдров (рис. 1, в). Промежуточный слой из таких металлов как К, Na, Са и Ва служит для предотвращения проникновения молекул воды и набухания, за исключением сортов с дефицитом калия, которые могут пропускать воду в межслойную область [2].

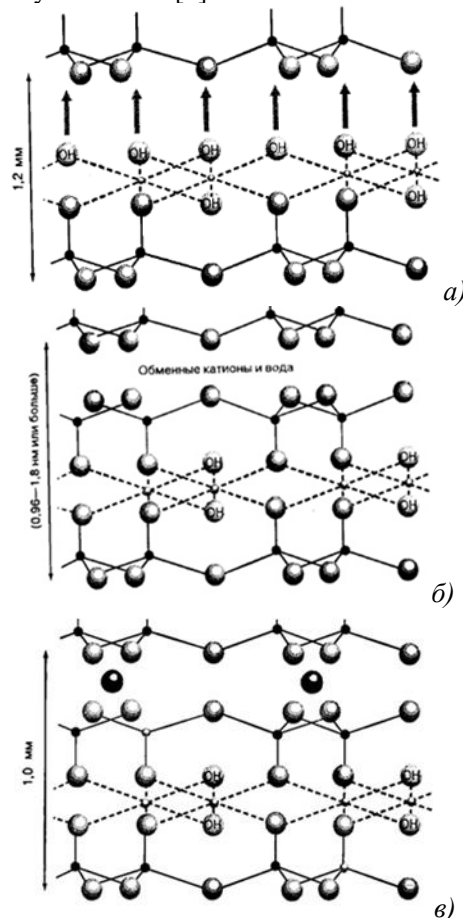


Рис. 1. Структура глинистых минералов: каолинита (а), монтмориллонита (б), иллита (в)

Исходя из этого, можно говорить о том, что если у глин различный минералогический состав, то и различаться будут не только основные свойства, но и химический состав. Ниже приведены химические составы некоторых видов отечественных и зарубежных глин, используемых в керамической промышленности (табл. 1).

В таблице приведено содержание основных оксидов в каолинит- и каолинит-монтмориллонит-содержащих глин некоторых перспективных месторождений России, Республики Узбекистан и Республики Союз Мьянма.

Исходя из приведённых данных, можно считать, что действительно структура входящих в состав глины минералов предопределяет химический состав и основные свойства глинистого сырья, что в дальнейшем может говорить о необходимости корректировки рецептур под действующие технологические режимы на заводах-изготовителях, а также о качестве выпускаемой продукции.

Так, каолинитовые глины являются более чистыми, содержат меньше красящих примесей и подходят для производства хозяйственно-бытовой и химически стойкой керамики. В производстве

керамики хозяйственно-бытового назначения примесь TiO_2 даёт желтизну, поэтому для выбора используемой глины в таком производстве необходимо выбирать сырьевые материалы с низким содержанием TiO_2 . Однако для производства химически стойкого фарфора примесь TiO_2 может быть полезной. Обращая внимание на структуру каолинита и общую формулу можно сказать, что из-за образования довольно сильных водородных связей,

удерживающих пакеты кремнекислородных тетраэдров вместе, примесные катионы не способны проникать в межпакетную область, поэтому изоморфные замещения могут протекать только в незначительной степени. А это говорит о том, что от примесей, не поддающихся магнитной сепарации, например, пирита, можно избавиться с помощью глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) или HCl .

Таблица 1 – Содержание отдельных оксидов в некоторых российских и зарубежных глинах [5 - 8]

Наименование	Массовое содержание отдельных оксидов, %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	п.п.п.
Глины Российской Федерации									
Трошковская (каолинит-монтмориллонит)	60,25	18,33	6,91	1,05	1,28	1,84	2,16	1,56	6,12
Латненская ЛТ-0 (каолинитовая)	60,50	41,00	1,10	2,0	0,75	0,15	0,30	0,16	14,30
Зырянская (бентонитовая)	54,81	16,12	6,28	0,93	2,20	1,56	0,69	0,38	17,03
Нижнеуфьевская НУ-1 (каолинит-монтмориллонитовая)	54,52	30,54	2,74	0,96	0,49	0,73	0,87	0,74	9,86
Глины Республики Узбекистан									
Логон (бентонитовая)	55,05	16,67	5,60	0,71	2,52	1,71	4,28	1,74	10,86
Каттакурбан (бентонитовая)	57,62	16,63	5,63	0,78	1,40	2,32	4,05	1,06	9,76
Навбахор (бентонитовая)	45,73	7,24	3,30	0,36	15,10	3,42	0,92	0,93	21,85
Шафиркан (бентонитовая)	57,65	13,69	5,77	0,87	3,08	1,81	1,72	1,12	11,21
Ангренская черная (каолинитовая)	41,51	23,25	0,60	-	0,73	-	-	1,41	32,5
Кызылсайская (каолинитовая)	61,99	33,14	1,36	1,14	0,39	0,53	0,26	1,14	-
Глины Республики Союз Мьянма									
Таярвади (монтмориллонитовая)	68,70	25,83	0,43	1,23	0,01	0,50	2,10	0,01	-

Монтмориллонитовые (бентонитовые) и монтмориллонит-каолинитовые глины имеют в своём составе больше красящих оксидов. Объясняется это структурой монтмориллонита, где в октаэдрических позициях распространено замещение Al^{3+} на Fe^{2+} и Mg^{2+} , следовательно, возникает слабый отрицательный заряд и пакеты 2:1 не прочно связаны между собой, отсюда объясняется сильное набухание и возможное дальнейшее проникновение и удержание вредных примесей в межпакетном пространстве. Очевидно, что такие глины имеют более высокое содержание железа, что сильно снижает химическую стойкость и белизну готовых изделий, а также огнеупорность таких глин, что ограничивает их применение в качестве основного сырьевого

компонента шихты бытового, электротехнического и химически стойкого фарфора. С другой стороны, благодаря таким особенностям структуры монтмориллонита, содержащие его глины имеют более высокую пластичность и чувствительность к сушке, что может предопределить использование таких глин, например, в качестве пластификатора в технологии фарфоро-фаянсовых изделий, а высокое число пластичности монтмориллонитовых (бентонитовых) глин может предопределять способ формирования пластическим способом.

Во всех представленных глинах содержится SiO_2 как в связанном, так и в свободном виде. Степень запесоченности зависит от конкретного месторождения и условий образования глинистых

минералов. К сожалению, химическими способами от свободного кварца избавиться не удастся, однако, воспользовавшись традиционным отмучиванием и ситовым обогащением можно избавиться от крупной фракции, оставив мелкую, которая в процессе спекания может частично или полностью раствориться в расплаве. Бентонитовая глина Таярвади имеет низкое содержание железа, по сравнению с остальными представленными бентонитовыми глинами, но имеет высокое содержание Al_2O_3 , но сильную запесоченность (сильное снижение пластичности), что может предопределить её использование в изготовлении высокопористых ячеистых керамических материалов совместно с введением пластификаторов.

Наличие кальция свидетельствует о присутствии в глинах карбонатов и сульфатов. Присутствие этих солей говорит о качестве глин. Соли кальция являются вредной примесью и не только ухудшают литейные свойства керамических шликеров, но и сокращают интервал спекания таких глин. В связи с этим применение глины месторождения Навбахор сильно ограничено.

Магний присутствует в глинах в виде карбонатов и сульфатов, положительно влияет на разжижение керамических шликеров и может снижать температуру спекания. Также в процессе обжига возможно образование небольшого количества клиноэнстатита и протоэнстатита, что повысит химическую стойкость изделий.

Авторы выражают благодарность коллективу Испытательной лаборатории «ХТС-Испытания» РХТУ им. Д.И. Менделеева, которые проводили испытания по определению химического состава глины Республики Союз Мьянма.

Список используемой литературы

1. Котов А.Н., Вартанян М.А., Беляков А.В. Исследование пластичности и чувствительности глин к сушке некоторых глин российских месторождений

для возможности их использования в производстве фарфоро-фаянсовых изделий // Успехи в химии и химической технологии. 2023. Т. 37, № 5. С. 57-59.

2. C.M. Stevenson, M. Gurnick. Structural collapse in kaolinite, montmorillonite and illite clay and its role in the ceramic rehydroxylation dating of low-fired earthenware // Journal of Archaeological Science. 2016. Vol. 69. P. 54-63.

3. Kotov A.N., Vartanyan M.A., Belyakov A.V. A study of binding capacity for several Russian clays // Proc. International Scientific Conference "Scientific research of the SCO countries: synergy and integration". Beijing, China, 2023. P. 252-259.

4. Котов А.Н., Вартанян М.А., Беляков А.В. Исследование текучести коммерчески доступных глинистых материалов на российском рынке для производства тонкой керамики // Матер. VIII Всероссийской науч.-практич. конф. с международным участием «Современные технологии композиционных материалов». Уфа, 2023. С. 311-316.

5. Яковлева А.А., Во Дай Ту. Устойчивость суспензий на основе глины Трошковского месторождения // Химия и химическая технология. 2012. Т. 55. № 3. С. 55-59.

6. Горюшкин В.В., Михин В.П. О перспективах создания на базе Латненского месторождения огнеупорных глин сырьевой базы для цементного производства // Вестник ВГУ. Серия: Геология. 2007. № 1. С. 120-128.

7. Солодкий Н.Ф., Шамриков А.С., Погребенков В.М. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности: Справочное пособие. Томск, 2009. 332 с.

8. Сабиров Б.Т., Намазов Ш.С., Пулатов Х.Л. Комплексное исследование бентонитовых глин перспективных месторождений Узбекистана // UNIVERSUM: технические науки. 2020. № 8 (77). С. 46-54.

УДК 666.974.22

Литовченко А., Петрова М.А., Юрков А.Л.

Рециклинг бадделеит-корундового лома в производстве неформованных огнеупоров

Литовченко Алексей – обучающийся 1-го курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; litovchenko.aleksey@mail.ru

Петрова Марина Александровна – руководитель направления исследования и разработки огнеупоров АО «Подольские огнеупоры», Россия, Щербинка, Москва, 108851, ул. Железнодорожная, дом 24;

Юрков Андрей Львович – д.т.н., профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Адрес Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корпус 1

Исследование посвящено рециклингу бадделеит-корундового лома стекловаренных печей с целью его использования в качестве заполнителей для производства неформованных огнеупоров. Рассмотрены основные свойства отходов, методы их переработки и влияние на характеристики огнеупорных материалов. Результаты работы могут быть полезны для предприятий, занимающихся производством огнеупоров и утилизацией отходов стекольной промышленности.

Ключевые слова: рециклинг, бадделеито-корунд, бакор, неформованные огнеупоры

Recycling of production parameters of mullite melting technologyLitovchenko A.¹, Petrova M.A.², Yurkov N.A.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation²АО Podolsk refractories, Shcherbinka, Moscow, Russian Federation

The study is devoted to recycling baddeleyite-corundum scrap from glass furnaces for the purpose of using it as fillers for the production of unshaped refractories. The main properties of waste, methods of their processing and influence on the characteristics of refractory materials are considered. The results of the work can be useful for enterprises engaged in the production of refractories and the recycling of waste from the glass industry.

Keywords: waste recycling, baddeleyite-corundum, bakor, unformed refractories

Введение

Плавнелитые бадделеитокорундовые огнеупоры (далее БК) в настоящее время наиболее широко используются в ответственных участках кладки стекловаренных печей. В России ассортимент коррозионностойких изделий системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ представлен марками БК-33, БК-37 и БК-41, в которых особенно дефицитным и ценным компонентом является диоксид циркония (33–41% ZrO_2). В то же время ежегодно на отечественных стекольных заводах после ремонта стекловаренных печей накапливаются большие запасы отработанных бакоровых огнеупоров, переработка которых может существенно расширить минерально-сырьевую базу производства бакоровых изделий.

На сегодняшний день основной способ утилизации лома БК – это возврат в производство плавнелитых огнеупоров, в качестве компонента шихты, однако из-за высокого содержания примесей, применение больше 40% лома БК от общего объема в шихте не представляется возможным. Существуют несколько способов переработки лома БК, один из них – механический способ переработки лома бакоровых огнеупоров предусматривает первоначально получение из лома полуфабриката бакорового концентрата заданной крупности с усредненным химическим составом, используемого в дальнейшем в качестве основы шихты изделий БК-33. По существующим техническим условиям на переработку должны направляться очищенные от посторонних загрязнений куски бакорового огнеупора размером до 400 мм без удаления с их поверхности остатков стекла. В соответствии с традиционной схемой куски огнеупоров

непосредственно подвергают двухстадийному дроблению, мойке, измельчению, сушке, грохочению, магнитной сепарации, усреднению в системе последовательно расположенных бункеров. В результате технологических операций получаемый материал в виде порошка крупностью 0,1–0,5 мм (бакоровый концентрат) по химическому составу должен соответствовать следующим требованиям, масс. %: $\text{ZrO}_2 \geq 33,0$; $\text{SiO}_2 \leq 14$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 0,2$; $\text{TiO}_2 \leq 0,2$; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} \leq 2,2$; Al_2O_3 — остальное. Недостатком данного способа утилизации бакорового лома является невозможность полного удаления стеклофазы, находящейся как на рабочей поверхности огнеупора, так и в измененной контактной зоне [1].

Другой метод переработки – химическая обработка огнеупорного лома БК плавиковой кислотой, позволяющий снизить содержание стекловидной фазы до требуемого уровня и использовать обработанный лом непосредственно в действующем процессе [2]. Однако применение такого дорогого и сложного в исполнении способа экономически неэффективно. Полученный в результате переработки продукт может быть использован только для получения бадделеитокорундового огнеупора марки БК-33, а образующиеся в качестве отходов химического обогащения фторсодержащие шламы не находят практического использования. Кислые стоки и шламы, обладающие высокой токсичностью, требуют нейтрализации для предотвращения отрицательного экологического воздействия на окружающую среду и последующего захоронения.

В статье [2] предлагается возможность частичного обогащения боксирового лома уже после дробления и классификации в крупных и средних фракциях материала (первая стадия обогащения). На второй стадии переработки дробленое сырье подвергали химической обработке раствором фтористоводородной кислоты оптимальной концентрации. В результате двухстадийного обогащения удалось уменьшить содержание легкоплавкого стекла более чем в 2 раза и получить концентрат, содержащий 68–70 мас. % $ZrO_2 + HfO_2$, следующего минерального состава, масс. %: сумма бадделеит + циркон 81,1, корунд 3,2, силикатное стекло 14,6, муллит 0,8, рутил 0,3.

Кроме возврата на переплавку путем добавления в шихту лома БК, его можно использовать в качестве заполнителя для неформованных огнеупорных

бетонов. Ранее уже предпринимались попытки [3] применения лома БК в качестве заполнителя для огнеупорных бетонов, которые показали хорошие результаты по абразивному износу и термостойкости.

Цель данного исследования изучить возможность применения лома БК в качестве заполнителя для неформованных огнеупоров и определить область их применения.

Экспериментальная часть

Задача заключается в разработке составов неформованных огнеупоров на основе лома БК (АО «Подольские огнеупоры») и изучении их свойств: консистенции, температуры применения, плотности, открытой пористости, прочности на сжатие и изменения линейных размеров. Химический состав применяемого лома БК приведен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав применяемого лома БК

Фракция	$ZrO_2 + HfO_2$	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	MgO	R_2O	Ti_2O
Лом БК фр. 5-0,5 мм	35,12	49,14	13,49	0,1	0,244	0,119	1,673	0,09
Лом БК фр. 0,5-0 мм	32,42	49,9	15,31	0,47	0,169	0,142	1,514	0,071

Составы были спроектированы с помощью уравнения Андреассона, описывающего принцип плотной упаковки по формуле $\frac{CPFT}{100} = \left(\frac{d}{D}\right)^n$ [4]. Для исследований были изготовлены образцы кубики по

ГОСТ Р 52541-2006 [5] размерами 70х70х70 см и термообработаны при 110 °С, 1000 °С, 1300 °С и 1500 °С, выдержка составила 5 часов. Разработанные составы указаны в таблице 2.

Таблица 2. Составы образцов неформованных огнеупоров

Материал, % масс	AZS-1	AZS-2	AZS-3	AZS-4
Шамот фр. 6-3 мм		16	11	21
БК лом фр. 5-0,5 мм	45	5	10	
БК лом фр. 0,5-0 мм	30			10
Электрокорунд фр. 3-0 мм	15	51	51	49
Андалузит 200 mesh		8	8	
Высокоглиноземистый цемент	5	7,5	7,5	7,5
Реактивный глинозём		9,5	9,5	9,5
Микрокремнезём	5	3	3	3
Диспергатор	0,15	0,15	0,15	0,15

Результаты полученных образцов приведены в таблице 3.

Таблица 3. Свойства образцов неформованных огнеупоров

Показатель	AZS-1	AZS-2	AZS-3	AZS-4
Консистенция (ИР, %)	140	120	110	130
Вода затворения, % масс	5,5	4	3,8	4,3
Плотность, г/см ³	110 °С	3,05	2,97	3,18
	1100 °С	3,03	2,92	3,13
	1300 °С	3,05	2,91	3,14
	1500 °С	2,82	2,95	2,85
Прочность на сжатие, МПа	110 °С	55	167	149
	1100 °С	136	163	>191
	1300 °С	159	168	>191
Изменение линейных размеров $\Delta l, \%$	110-1100 °С	-0,4	-0,1	-0,3
	110-1300 °С	-0,5	-0,2	-0,1
	110-1500 °С	+1,0	-0,7	+1,9
Открытая пористость, %	1100 °С	16,4	14,0	14,1
	1300 °С	17,5	14,6	14,0
	1500 °С	7,0	11,4	15,4
Химический состав, % масс.	$ZrO_2 + HfO_2$	25,5	1,8	3,5
	Al_2O_3	55,4	79,1	79,4
	SiO_2	15,4	15,5	13,4
	CaO	1,9	1,7	2,3
	R_2O	1,36	0,47	0,53

Внешний вид полученных образцов до и после обжига при различных температурах приведен на рис.1

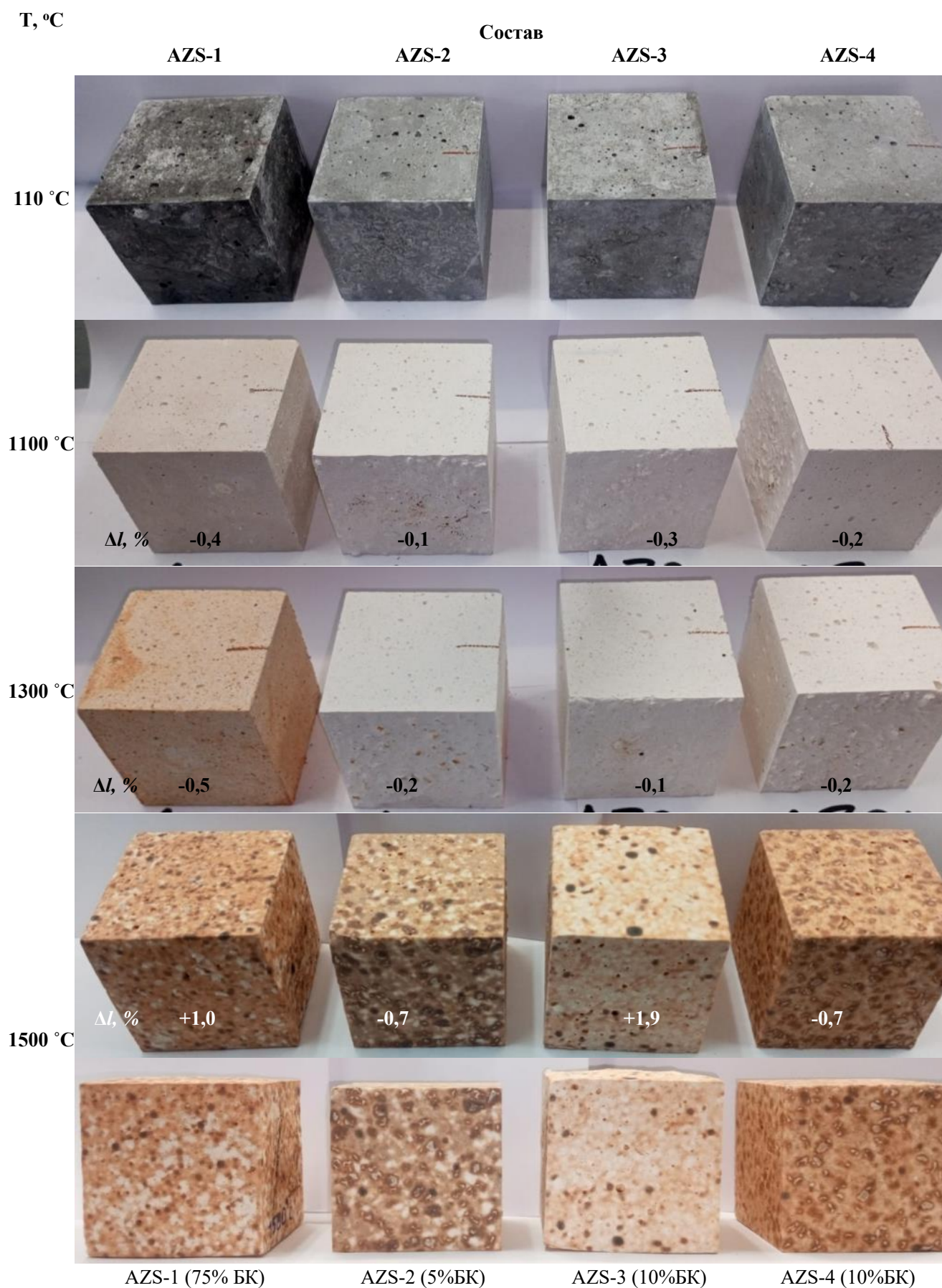
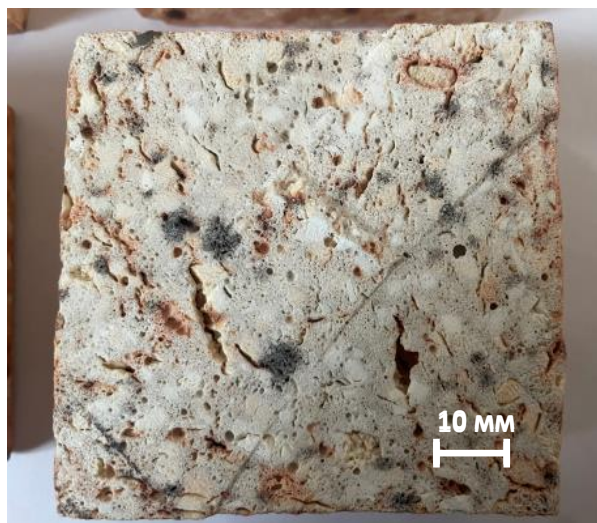


Рис. 1. Фото образцов до и после обжига при различных температурах

Согласно данным таблицы 3 у составов AZS-1 и AZS-3 изменение линейных при 1500 °С больше +1%, что является выше допустимого. Низкая прочность при сжатии у AZS-1 связана с низким содержанием ВГЦ. У AZS-3 самая высокая плотность, как и самая

высокая прочность при сжатии. У образцов (AZS-1, AZS-2 и AZS-4) при 1500 °С снижается открытая пористость на 10,5, 3,2 и 1,7% соответственно.

Так же при 1500 °С наблюдается неравномерность изменения объема в исследуемых образцах.



Трещины на внутреннем срезе

AZS-1 (45% БК)

AZS-3 (10% БК)

Рис. 2. Фото образцов с нарушенной геометрией после обжига при 1500°С

Анализ среза образцов-кубиков (рис.2) показал наличие внутренних трещин около 17 мм в длину с шириной раскрытия около 1 мм. Установление причин образования трещин вдоль поверхности зерен БК, требуют дополнительных исследований.

На основании вышеизложенного следует, что применение составов с бадделеито-корундовым ломом не допускается при температуре эксплуатации 1500 °С и выше. При температуре до 1300 °С включительно изменение линейных размеров не превышает 1% ((-0,1)-(-0,5%)), объемные деформации и внутренние трещины отсутствуют, что позволяет сделать вывод о возможности их применения до температуры ≤ 1300 °С.

Заключение

В результате исследования экспериментально подтверждено применение бадделеито-корундового лома (БК) в качестве заполнителя для неформованного огнеупора.

Максимальная температура применения огнеупора при вводе бадделеито-корундового лома 1300 °С при 1500 °С наблюдается значительная неравномерность изменения объема образцов.

На всех образцах при температуре выше 1300 °С имеются выплавки железа, которым загрязняется БК при дроблении, наиболее высокое содержание Fe_2O_3 наблюдается у лома БК фр. 0,5-0 мм (таб. 1.). С целью очистки от аппаратного железа, необходимо предусмотреть операцию по сепарации БК.

С точки зрения возможных полиморфных превращений с изменением объема при нагревании и охлаждении, область применения бетонов с ломом БК

– футеровка агрегатов со стационарным тепловым процессом без термоциклирования. Таковыми являются циклонный теплообменник и газоходы третичного воздуха для получения клинкера по сухому и полусухому способу производства в цементной промышленности, агрегаты для производства извести, а так же мусоросжигающие печи с температурой эксплуатации до 1300 °С.

Список литературы

1. Перепелицын В.А., Мерзляков В.Н., Кочетков В.В., Яговцев А.В., Панов Е.В. Безотходный рециклинг вторичного бакового сырья. Новые Огнеупоры. 2017;(8):8-10.
2. Соколов, В. А. Использование лома баковых огнеупоров после службы в стекловаренных печах / В. А. Соколов, О. Н. Попов, В. Н. Парицкий // Стекло и керамика. — 1983. — № 3. — С. 10, 11.
3. Ахмед А.М. Эль Амир, Ибрагим М.И. Баюми, Сабри А. Эль-Кораши, Низкоцементный алюмоцирконийсиликатный бетон, полученный из промышленных отходов, Новые огнеупоры, №9 2022 стр.8-20
4. Веб-Янишь М., Клемба А. Инновационные монолитные огнеупорные решения Компании «Calderys» для цементной промышленности. Цемент, №3, 2010, с.89-93
5. Кашеев И.Д., Земляной К.Г. Технология неформованных огнеупоров: Монография – Москва; Вологда: Инфра-Инженерия, 2022 с.36-37
6. ГОСТ Р 52541-2006. Бетоны огнеупорные. Подготовка образцов для испытаний, Москва, Стартинформ, 2006.

УДК 666.942

Матанов Д.С., Потапова Е.Н.

Многокомпонентные цементы с использованием гиперпластификаторов на карбоксилатной основе

Матанов Дмитрий Сергеевич – студент 1 курса магистратуры кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов, dmitriy.matanov@mail.ru;

Потапова Екатерина Николаевна – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корпус 1, стр. 4

Исследовано влияние гиперпластификаторов на карбоксилатной основе, выпускаемых ОАО «ГК Полипласт», на свойства многокомпонентного цемента ЦЕМ II/ В-К-(Ш-И) 32,5Б. Показано, что каждая добавка действует по-своему как на свойства цементного теста, так и на свойства затвердевшего цементного камня.

Ключевые слова: Гиперпластификатор, многокомпонентный цемент, добавки, прочность.

Multicomponent cements using carboxylate-based hyperplasticizers

Matanov D.C., Potapova E.N.

D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The effect of carboxylate-based hyperplasticizers manufactured by Polyplast Group of Companies on the properties of multicomponent cement CEM II/ B-K-(Sh-I) 32.5B. It is shown that each additive acts in its own way on both the properties of the cement dough and the properties of the hardened cement stone.

Keywords: Hyperplasticizer, multicomponent cement, additives, strength.

Введение

Современная цементная промышленность оказывает пагубное влияние на окружающую среду и атмосферу. Это характеризуется наличием выбросов мелкой пыли и парниковых газов. В настоящее время с данной проблемой борются благодаря использованию альтернативного топлива, которое уменьшает пагубно влияющие на печные газы, выбрасываемые в атмосферу. Так же не менее эффективным является использование побочных продуктов других отраслей промышленности, таких как металлургическая, к примеру, шлак или зола, что уменьшает производимый объем клинкера.

Исходя из этого выбор пал на многокомпонентные цементы. Такой тип цемента снижает углеродный след за счет уменьшения доли клинкера в составе и использования промышленных отходов, таких как шлаки, золы и другие. Согласно ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия» [1] тип цемента ЦЕМ II является портландцементом с минеральными добавками, что может отнести его к многокомпонентным.

В качестве добавки выбор пал на гиперпластификаторы. Гиперпластификаторы являются последним поколением суперпластификаторов на основе поликарбоксилатных полимеров. Их получают путем сополимеризации карбоксилатов. Данный вид добавки обладает диспергирующими свойствами, то есть ее введение позволяет не изменять водоцементное отношение, либо же снизить его, что благоприятно отразится на пористости цемента, а также на прочности, за счет сниженного водоцементного отношения. Стоит так же отметить, что действие гиперпластификаторов основано на

действии стерического эффекта, за счет чего увеличивается водоредуцирующее действие. Еще в 1981 году на основе метакрилатов был синтезирован первый гиперпластификатор доктором Тсуоши Хирата [2]. Согласно ГОСТ 2411-2008 «Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические требования» [3] данная добавка относится к водоредуцирующим, что характеризует снижение водопотребности смеси и увеличение прочностных характеристик за счет водоредуцирующего отношения.

Экспериментальная часть

В качестве исследуемых материалов были использованы цемент ЦЕМ II/ В-К-(Ш-И) 32,5Б ОП ООО «Цементум центр», а также гиперпластификаторы на карбоксилатной основе ОАО «ГК Полипласт» Pulmix 2033, Pulmix 4030, Pulmix 5010, Pulmix 5013 и Pulmix 5044.

На первом этапе были проделаны эксперименты определения нормальной густоты и сроков схватывания с добавлением добавки разной концентрации. Эксперимент проводился с использованием прибора «Вика» ОГЦ-1. По результатам эксперимента было определено, что с повышением концентрации добавки понижается водопотребность смеси, наибольшее снижение показала добавка Pulmix 2033 при концентрации 0,5%. Добавки Pulmix 5010, Pulmix 5013, Pulmix 4033 и Pulmix 5044 оказали незначительное влияние на густоту смеси при концентрациях 0,1 и 0,2%, однако при 0,5% снижали ее до 23%. Результаты приведены в табл. 1. Увеличение концентрации добавки так же повлияло на сроки схватывания цемента, тем самым увеличивалось время начала и конца схватывания (см. табл. 1).

Таблица 1 Нормальная густота цементного теста

Наименование добавки	Содержание, мас. %	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин	
			начало	окончание
Без добавки	0	33	130	150
Pulmix 2023	0,1	29	135	160
	0,2	25	140	167
	0,5	21	150	180
Pulmix 4030	0,1	29	135	170
	0,2	27	140	170
	0,5	25	150	188
Pulmix 4033	0,1	30	132	155
	0,2	28	140	160
	0,5	23	158	176
Pulmix 5010	0,1	32	136	160
	0,2	30	144	168
	0,5	23	160	188
Pulmix 5013	0,1	32	140	159
	0,2	28	153	178
	0,5	23	166	194
Pulmix 5044	0,1	32	135	159
	0,2	28	160	189
	0,5	23	170	199

Завершающим экспериментом являлся определение прочностных характеристик на изгиб и сжатие, для чего были сделаны цементные балочки размером 1*1*3 см с разной концентрацией добавок, предварительно был использован вибростол для большей податливости смеси.

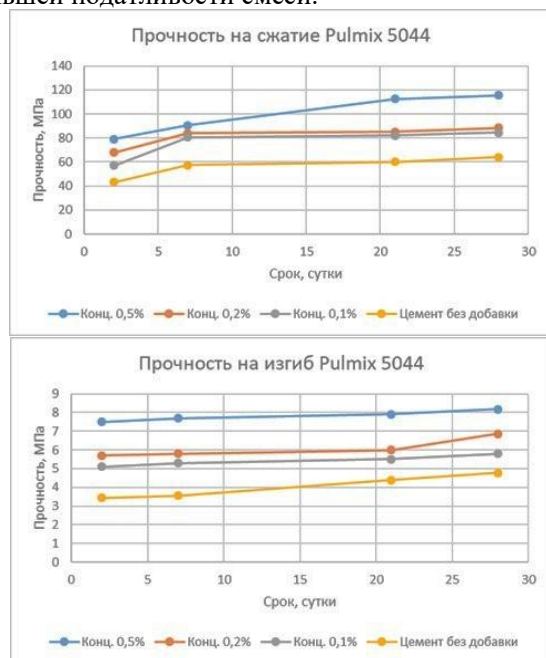


Рис.1. Кинетика набора прочности цемента с добавкой Pulmix 5044 при изгибе (справа) и при сжатии (слева)

Результаты эксперимента показали, что на 28 сут твердения прочность балочек выросла, по сравнению с цементными балочками без добавок. На рис.1 указана кинетика набора прочности цемента с добавкой Pulmix 5044. В составах с концентрациями 0,1% и 0,2% наблюдается незначительный прирост

прочности на протяжении всего эксперимента, что может указывать на слабое изменение диспергирующих свойств добавки, из-за чего могли наблюдаться такие незначительные приросты прочности образцов.

На это указывают так же полученные данные в табл.1, у составов с концентрациями добавки 0,1% и 0,2% заметно незначительное снижение водопотребности, что влияет на изменение прочностных характеристик.

На рис. 2 представлена кинетика набора прочности цемента с добавкой Pulmix 4030.

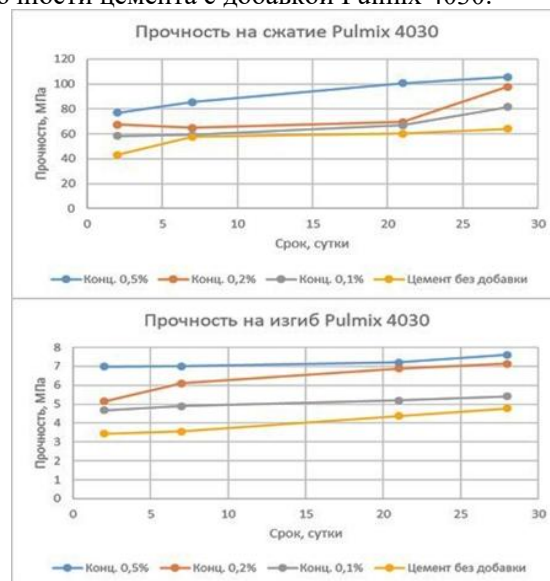


Рис.2 Кинетика набора прочности цемента с добавкой Pulmix 4030 при изгибе (справа) и при сжатии (слева)

Как и в случае с добавкой Pulmix 5044, составы с концентрацией добавки 0,1 % и 0,2 % имели

несущественный прирост прочности, начиная с 7 и заканчивая 21 сутками, после чего наблюдался резкий прирост прочностных характеристик образцов на сжатие.

На рис. 3 представлены лучшие показатели прочности на сжатие на 28 сут. для каждой пластифицирующей добавки.

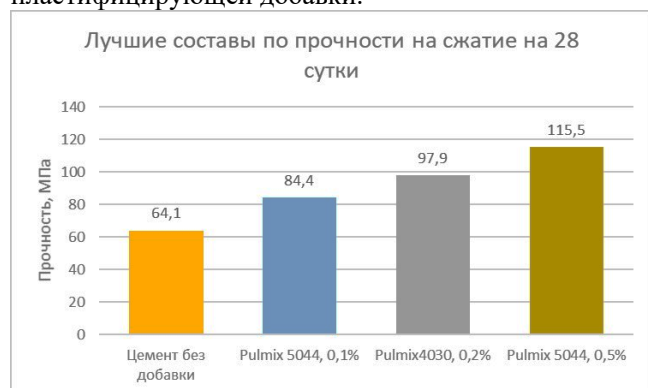


Рис.3. Прочность при сжатии композиционного цемента в присутствии добавок-пластификаторов. 28 сут. твердения

Из представленных данных на рис.3 наиболее выражены составы Pulmix 5044 с концентрацией 0,5%, а также Pulmix 4030 с концентрацией добавки 0,2%.

Заключение

Проведенные исследования демонстрируют значительное влияние карбоксилатных гиперпластификаторов на свойства многокомпонентного цемента ЦЕМ 2/В-К-(Ш-И)32,5Б. Установлено, что введение добавок Pulmix приводит к существенному снижению

водопотребности цементного теста, при концентрации 0,5% добавки наблюдалось снижение водопотребности до 23 %, и увеличению сроков схватывания, что обусловлено их диспергирующим и замедляющим действием. Наибольшую эффективность показали добавки Pulmix 5044 и Pulmix 4030, обеспечивающие повышение прочности на сжатие на 28-е сутки твердения. Полученные данные также указывают на стерический эффект гиперпластификатора. Это подтвердилось снижением нормальной густоты и увеличением сроков схватывания.

Применение исследованных добавок позволяет разрабатывать высокоподвижные бетонные смеси с низким водоцементным отношением. Полученные результаты подтверждают перспективность применения карбоксилатных гиперпластификаторов с многокомпонентными цементами, сочетающих высокие эксплуатационные характеристики и экологическую безопасность, а также вносят вклад в развитие концепции “зеленого” строительства, демонстрируя возможность совмещения высоких эксплуатационных характеристик и экологической устойчивости.

Список литературы

1. ГОСТ 31108-2020 Цементы общестроительные. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2020.
2. Потапова Е.Н. Технология сухих строительных смесей. Материалы для производства сухих строительных смесей/ Е.Н. Потапова. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2020. – 156 С.
3. ГОСТ 2411-2008 Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические требования. – М.: Стандартинформ, 2010.

УДК 666.654:666.762.43:

Михеева В. А., Лемешев Д. О.

Способы синтеза исходных материалов для керамики на основе хромита лантана

Михеева Варвара Анатольевна – бакалавр 4-го года обучения кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; mikhееva.2003@list.ru;

Лемешев Дмитрий Олегович – кандидат технических наук, доцент, декан факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; lemeshev.d.o@muctr.ru

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В обзорной статье рассмотрены классические и редко используемые способы синтеза материалов для керамики на основе хромита лантана.

Ключевые слова: синтез, метод, хромит лантана, оксид лантана, оксид хрома.

Methods of synthesis of starting materials for ceramics based on lanthanum chromite

Mikhееva V. A., Lemeshev D. O.

Mendeleev University, Moscow, Russian Federation

In the review article classical and rarely used methods of synthesis of materials for ceramics based on lanthanum chromite are considered.

Key words: synthesis, method, lanthanum chromite, lanthanum oxide, chromium oxide.

Введение

Керамические материалы на основе хромита лантана широко применяются в различных электротехнических устройствах в качестве резистивных элементов, работающих в области высоких температур. Существенным недостатком таких материалов является невысокая механическая прочность и термостабильность. На практике после 5–10 циклов нагревания (1000 °С) и охлаждения их прочность снижается в 20–50 раз. Возникает задача повышения данных характеристик изделий. В качестве причин, обуславливающих потерю прочности и термостабильности, можно рассматривать наличие фазовых переходов, которые претерпевает хромит лантана при 17 и 300 °С. Подавление таких полиморфных превращений осуществляется посредством введения в состав материала добавок, отличающихся по своей структуре и составу. Повышения термостабильности материала можно добиться, формируя в нем доменную микроструктуру с минимально возможным размером домена.

Синтез хромита лантана осуществляют различными способами, включая обжиг шихты, полученной помолом смеси оксидов, прокаливанием смеси солей металлов и их органических соединений, либо, используя соосаждение гидроксидов или гидротермальный метод, ВЧ подогрев в жидкой фазе, золь-гель метод.

Золь-гель способ синтеза двойных оксидов позволяет приблизиться к получению требуемой доменной структуры частиц в виде микрофаз или частиц, обладающих по распределению компонентов структурой «ядро-оболочка», что способствует равномерному распределению компонентов в объеме материала, включая стабилизирующую структуру добавку.

В данном обзоре собраны и проанализированы способы синтеза материалов для керамики на основе хромита лантана.

Синтез хромита лантана обжигом шихты

Способ применяется при получении сложных оксидных материалов, в частности к шихте для получения сложных оксидных соединений редкоземельных металлов (РЗМ) типа ABO_3 , замещенных щелочными (ЩМ) и щелочноземельными (ЩЗМ) металлами, и может быть использован при производстве высокотемпературных электропроводящих керамических изделий, элементов тонкой технологической керамики, катализаторов для различных применений, элементов альтернативных источников энергии и др.

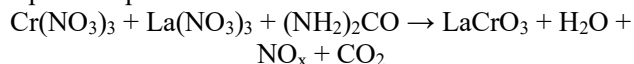
Известна шихта для получения хромитов лантана ($LaCrO_3$), замещенных щелочноземельными (ЩЗМ) металлами в позициях La или Sr. Формулы замещенных соединений выглядели следующим образом: $La_{1-x}Ca_xCrO_3$ ($x=0,1-0,3$); $La_{1-x}Sr_xCrO_3$ ($x=0,1-0,3$); $LaCr_{1-x}Mg_xO_3$ ($x=0,1-0,2$). Шихту для получения соответствующих сложных оксидных соединений РЗМ готовят из следующих компонентов: La_2O_3 – предварительно отожженный в печи при $T=1500$ °С – 1 ч; $SrCO_3$; $CaCO_3$; MgO – предварительно отожженный в печи при $T=1200$ °С – 4 ч, а также Cr_2O_3 в каждом отдельном случае смешивают между собой исходя из химической формулы сложного оксидного соединения. Смешение исходных реагентов проводят в ацетоне с использованием шаров и емкостей, изготовленных из Y_2O_3 и частично стабилизированного ZrO_2 , в течение 24 ч. После сушки полученные смеси быстро нагревают до $T=1400$ °С в течение 1 ч. С последующей выдержкой при этой температуре в течение 8 ч. Процедуры промежуточного помола и нагрева продуктов синтеза повторяют дважды. В дальнейшем из полученных стехиометрических смесей готовят таблетки при помощи перемешивания соответствующих порошков с парафином в растворе этанола и прессования под давлением 98 МПа. Таблетки отжигают при $T=800$ °С в токе азота до

завершения процесса дегидратации и затем подвергают термообработке при $T=1900\text{ }^{\circ}\text{C}$ – 1 ч в углеродной печи в токе аргона (чистота – 99,999 %). Стехиометрический состав продуктов синтеза контролируют при помощи рентгенофазового анализа [1].

Указанная шихта характеризуется большой длительностью приготовления и большим количеством промежуточных операций при ее приготовлении, необходимостью использования дополнительной аппаратуры и химических реактивов (парафин, ацетон, этанол и т.д.), что приводит к удорожанию и усложнению технологии получения конечного продукта, кроме того, присутствие карбонатов металлов приводит к загрязнению продуктов синтеза углеродсодержащими примесями [2].

1. Микроволновой синтез хромита лантана

Синтез хромита лантана проводят микроволновым разложением раствора эквимольных количеств нитрата хрома(III) и гексагидрата нитрата лантана(III) в присутствии мочевины. Предположительно, на начальной стадии синтеза происходит разложение нитратов. Эта стадия сопровождается бурным выделением оксидов азота и углерода и приводит к образованию золя, состоящего из смеси гидроксидов хрома(III) и лантана(III). Большая скорость и довольно сильный перегрев реакции приводят к тому, что состав выделяющейся газообразной смеси достаточно сложен и не может быть достоверно установлен без отдельных исследований. Затем происходит термическое разложение полученного золя с образованием порошка хромита лантана:



Мощный локальный микроволновый нагрев реактора обеспечивает быстрое образование огромного количества зародышей и равномерное распределение оксидов металлов в них. Высокая скорость синтеза не допускает роста наночастиц до значительных размеров. Однако в результате сильного экзотермического эффекта отдельные частицы слипаются до микронных и более размеров.

Фазовый состав полученных образцов определяется путем рентгенофазового анализа. Он показывает, что получен LaCrO_3 , который не содержит пиков примесей или непрореагировавших солей.

Полученные данные и их представление в виде количественного распределения позволяет говорить о среднем размере частиц в массе. До ультразвуковой обработки максимум приходится на размер в 360 нм. После обработки пик немного смещается в область меньших размеров частиц и приходится на значение 310 нм. Малое изменение количественного распределения при обработке ультразвуком может говорить о том, что лишь незначительная общая доля наночастиц взаимодействовала при перегреве в последней стадии синтеза с образованием крупных агрегатов.

Для определения формы полученных в результате синтеза частиц и характера их объединения проводятся исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

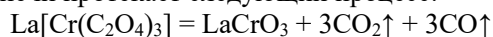
В результате такого способа синтеза наночастиц LaCrO_3 , не требуется работа с токсичными и дорогими прекурсорами. Непосредственно в ходе синтеза получается полидисперсная смесь, содержащая отдельные частицы порядка 0,3 нм и небольшое число пористых агрегатов, достигающих размера сотен микрон. Крупные агрегаты разрушаются при ультразвуковой обработке до микронных размеров. Полученные в ходе синтеза частицы представляют собой тонкие чешуйки толщиной 100 нм и менее [3].

2. Получение хромита лантана трисоксалатным и оксалатным методами

Трисоксалатный метод:

В 5 мл воды растворяют 1,81 г $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В другой пробирке растворяют 1,77 г $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и приливают получившийся раствор к раствору нитрата лантана. Выпадает мелкодисперсный осадок зеленого цвета, который отфильтровывают на воронке со стеклянным фильтром, промывают 15 мл этилового спирта и высушивают на воздухе. Таким образом, получают 2,01 г $\text{La}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. [8]

2 г этого осадка прокалывают на газовой горелке до частичного разложения и удаления воды, а затем отжигают одну часть порошка (0,85 г) в течение 2 часов в печи при температуре $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, а вторую часть (0,85 г) в течение 2 часов в печи при температуре $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$. В печи протекает следующий процесс:



После отжига получают 0,79 г образца, отожженного при температуре 9000C и 0,78 г образца, отожженного при температуре $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ темно-зеленого цвета. [8]

Оксалатный метод:

Для синтеза хромита лантана растворяют 1 г $\text{LaCr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 1,257 г $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (в разных пробирках с 7 мл H_2O в каждой). Далее взаимодействие растворов можно осуществлять разными способами:

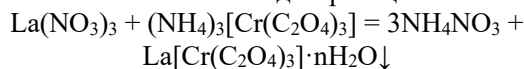
1) С предварительным нагреванием растворов и приливая $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (p-p) к $\text{LaCr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p-p);

2) С предварительным нагреванием растворов и приливая $\text{LaCr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p-p) к $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (p-p);

3) Без предварительного нагревания, приливая $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (p-p) к $\text{LaCr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p-p);

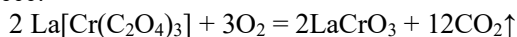
4) Без предварительного нагревания, приливая $\text{LaCr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p-p) к $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (p-p).

Экспериментально было получено, что быстрее всего и с наибольшим выходом реакция:



протекает без предварительного нагревания, приливая $(\text{NH}_4)_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (p-p) к $\text{LaCr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p-p). В результате реакции выпадает мелкодисперсный осадок темно-зеленого цвета, который отфильтровывают на воронке со стеклянным фильтром, промывают 20 мл этилового спирта и высушивают на воздухе.

Полученный $\text{La}[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, после прокаливания на газовой горелке до полного удаления воды и частичного разложения, отжигают в печи при температуре 900 °C и 1200 °C в течение 3 часов. В печи происходит при этом следующий процесс:



Так было получают 1,56 г LaCrO_3 при 900 °C и 1,23 г LaCrO_3 при 1200 °C [8].

3. Получение хромита лантана плавлением стехиометрической смеси

Данный способ получения хромита лантана основан на прокаливании смеси оксидов хрома и лантана, взятых в стехиометрическом соотношении при 900 °C на воздухе [5].

Однако, несмотря на сравнительно высокую температуру синтеза, полученный этим способом хромит лантана оказывается нестабильным при высоких температурах – разлагается на исходные оксиды при температуре выше 1800 °C.

При получении хромита лантана путем прокаливания смеси оксидов лантана и хрома, взятых в стехиометрическом соотношении, в смесь добавляют 0,1–3,0 мас.% оксида лития при 400–800 °C. Хромит, полученный таким способом, химически более стабилен при высоких температурах.

4. Золь-гель метод получения хромита лантана

Золь-гель способ синтеза хромита лантана с добавкой алюминия позволяет приблизиться к получению требуемой доменной структуры частиц в виде микро-фаз или частиц, обладающих по распределению компонентов структурой «ядро–оболочка», что способствует равномерному распределению компонентов в объеме материала, включая стабилизирующую структуру добавку. В качестве стабилизирующей добавки выбирают моноалюминат лантана, который отличается от хромита как по составу, так и по структуре. В моноалюминате лантана при температуре 980 °C протекает полиморфный энантиотропный переход ромбоэдрической структуры в кубическую. Синтез золь-гелей хромита с различным содержанием алюмината лантана проведен методом однофазного золь-геля. После перевода золь-геля в ксеросостояние и прокаливания при 450 °C получили исходные порошки заданных составов. Синтез хромита лантана проводили на воздухе и в вакууме по керамической технологии при температурах 800–1500 °C с изотермической выдержкой в течение 1–5 ч. Методом рентгенофазового анализа установлено, что однофазными являются образцы, отвечающие составам $(\text{La}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Cr}_2\text{O}_3)_x \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)_{(1-x)}$, в пределах значений $0,8 < x < 1,0$. В образцах, содержащих

большее количество алюмината, в которых присутствуют как индивидуальные фазы хромита и алюмината, так и твердый раствор данных компонентов, тепловые эффекты фазового перехода увеличиваются скачком и растут до состава эквимольной смеси компонентов. Дальнейшее снижение доли хромита в материале приводит к адекватному уменьшению теплового эффекта фазового перехода [1].

Также существует синтез золь-геля хромита лантана без добавок. Золь-гель процесс синтеза LaCrO_3 , включает следующие стадии: смешение солей лантана и хрома в водном растворе при pH = 5, осаждение коллоидных частиц добавлением в раствор гидроксида аммония до pH = 11, удаление избытка воды с получением геля, термообработка геля при температуре 400 °C, измельчение и термообработка аморфного порошка при 900 °C с получением поликристаллического порошка LaCrO_3 [6].

5. Твердофазовый синтез

Для получения хромита лантана и твердых растворов типа $\text{La}_{(1-x)}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ использовали предварительно прокаленные при 1200 °C оксид лантана, оксид хрома и оксид кальция. Синтез в смеси порошков проводили при 1400 °C в окислительной атмосфере в течение 48 часов.

На протекание синтеза оказывает большое влияние состав газовой атмосферы. Реакция в отсутствие кислорода идет медленнее, наличие непрореагировавших оксидов в продукте реакции наблюдается вплоть до 1100 °C, в то время как для завершения реакции в атмосфере воздуха требуется более низкая температура 900 °C. Синтез без образования промежуточного продукта возможен при проведении процесса в вакууме [4].

Также существует другой вариант твердофазного синтеза хромита лантана. Исходный продукт состоит из химически чистых оксидов лантана La_2O_3 и хрома Cr_2O_3 и карбоната кальция CaCO_3 с размером частиц 5–15 мкм. Смесь для синтеза приготовлена в вибромельнице, смешивание и помол вели в течение 12 ч. Массовое содержание каждого компонента рассчитано из уравнения реакции с учётом потерь при прокаливании (ППП) исходных сырьевых материалов. Синтез стандартного хромита лантана LaCrO_3 проводят 16 ч при температуре 1400 °C. После первичного 8-часового синтеза смесь перемешивают [4].

6. Прочие способы синтеза

LaCrO_3 можно получить также термическим разложением соединений La(III) и Cr(VI) – хроматов лантана, пиролизом раствора цитратных комплексов лантана и хрома в этиленгликоле, гидротермальным синтезом, индукционным плавлением, окислением с участием топливных жидких смесей, криохимическим синтезом. Термическое разложение хроматов лантана в атмосфере азота происходит при температуре не ниже 650 °C, в воздушной среде – при температуре не ниже 700 °C. Данным способом получают порошки LaCrO_3 с удельной поверхностью 14–21 м²/г [3].

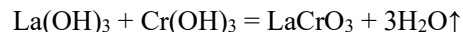
Термообработка раствора цитратных комплексов лантана и хрома в этиленгликоле при температуре 200–300 °С приводит к образованию промежуточного пористого продукта, в котором равномерно распределены катионы лантана и хрома. Измельчение и пиролиз данного продукта на воздухе при температуре 750–800 °С приводит к образованию мелкодисперсного порошка LaCrO_3 , имеющего средний размер частиц менее 0,2 мкм. Пиролиз сопровождается потерей массы до 40 %. Содержание остаточного углерода в синтезированном таким способом хромите лантана составляет 0,08–0,15 % [6].

Гидротермальный синтез хромита лантана протекает при температуре 700–1000 °С и давлении 100 МПа. Исходными компонентами для синтеза являются аморфный гидроксид хрома(III) и оксид лантана(III). Способ позволяет получать порошки хромита лантана с однородным размером частиц. В зависимости от температуры синтеза средний размер частиц порошка может составлять от 0,5 до 1,0 мкм [8].

Синтез LaCrO_3 окислением исходных компонентов при участии жидких топливных смесей позволяет получать порошки с размером частиц около 0,25 мкм и однородные по размеру. Топливная смесь обеспечивает в ходе своего сгорания тепловой эффект, необходимый для реакции синтеза LaCrO_3 . В качестве топлива обычно используют мочевины или производные триазинов. Большое количество газа, выделяемое в ходе горения топливной смеси, препятствует агломерации частиц порошка.

Получение хромита лантана методом соосаждения. В 10 мл воды растворяют 1,81 г $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 1,40 г $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. К полученному раствору приливают 20 мл 13 %-ого раствора аммиака, после чего немедленно выпадает зеленоватый хлопьевидный осадок:

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 + \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{NH}_4\text{OH} = \text{La}(\text{OH})_3\downarrow + \text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 6\text{NH}_4\text{NO}_3$, который отфильтровывают на бумажном фильтре и высушивают на воздухе. Полученные таким образом 1,35 г этого осадка прокаливают на газовой горелке до частичного разложения и удаления воды, а затем отжигают одну часть порошка (0,55 г) в течение 2 часов в печи при температуре 900 °С, а вторую часть (0,5 г) в течение 2 часов в печи при температуре 1200 °С. В печи протекает следующий процесс:



После отжига получено 0,45 г образца 900 °С и 0,51 г образца 1200 °С темно-зеленого цвета. [8]

Список литературы

1. Керамика и композиционные материалы // Доклады VI Всероссийской научной конференции. – Сыктывкар, 2007. – 76 с. (Коми научный центр УрО РАН).
2. Синтез и исследование твердых растворов на основе оксида индия в системах $\text{In}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2(\text{HfO}_2)$ для получения материала интерконнектора топливного элемента Л. В. Морозова, М. В. Калинина, П. А. Тихонов, И. А. Дроздова, О. А. Шилова – 2016 г.
3. В. В. Шиловских, П. В. Качанов, Н. Г. Суходолов. Микроволновый синтез хромита лантана // Вестник СПбГУ. Сер. 4. Физика. Химия. Т. 3(61). 2016. Вып. 1
4. Анохин А.С. Функциональные керамические материалы на основе хромита // Автореферат. 2013 г. 24 с.
5. Супоницкий Ю.Л., Питов В.А. Способ получения хромита лантана // Патент SU 1 699 923 A2. 1992 г.
6. Шевчик А.П. Резистивные материалы и изделия на основе хромита лантана // Автореферат. 2011 г. 41 с.
7. Кузнецов М.В., Морозов Ю.Г. Шихта для получения сложных оксидных материалов // Патент RU 2442750. 1999 г.
8. Азиев Р.В. Чепига А.А. Королев В.В. Синтез хроматов и хромитов РЗЭ и твердых растворов на их основе // Отчет по десятидневному практикуму. 2008 г. 18 с.
9. Назаров Е.Е., Вартанян М.А., Макаров Н.А. Конвективная сушка как способ получения ксерогеля для синтеза спекающих добавок золь-гель методом // Успехи в химии и химической технологии. ТОМ XXXI. 2017. № 3 – с. 75-77
10. Горшков В.А., Юхвид В.И. Способ получения керамического материала на основе хромита лантана // Патент SU 2 361 845 C1. 2007 г.
11. М. Д. Михайлов. Современные проблемы материаловедения. Нанокompозитные материалы. Изд. Политехнического университета. 2010 г. 209 с.

УДК 666.231.1 666.231.2

Мясникова А.М., Спиридонов Ю.А.

Синтез и исследование цинк боросиликатного стекла для имитации ювелирных камней

Мясникова Александра Михайловна – студент группы МН-12; 202783@muctr.ru .

Спиридонов Юрий Алексеевич – к.т.н., доцент кафедры ХТСиС;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В статье рассматриваются цинк-боросиликатные стекла, применяемые для имитации драгоценных камней.**Изучены их физико-химические свойства, предложены оптимальные составы и технологии производства, направленные на снижение затрат и сохранение качества готовых изделий.**Ключевые слова: цинк боросиликатное стекло, имитация драгоценных камней, окрашивание стекла, ювелирное изделие.***Synthesis and study of zinc borosilicate glass for jewellery imitation**

Myasnikova A.M., Spiridonov Yu.A.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

*This article discusses zinc-borosilicate glasses used for simulating gemstones. Their physico-chemical properties are examined, and optimized formulations and production methods aimed at cost reduction without compromising product quality are proposed.**Key words: zinc-borosilicate glass, imitation of precious stones, glass coloring, jewelry.***Введение**

Драгоценные камни традиционно привлекают пристальное внимание: неповторимая красота, блеск и уникальные характеристики делают их желанным материалом для воплощения в жизнь самых изысканных и великолепных украшений. Ограниченность запасов, высокая цена и сложность обработки затрудняют повсеместное использование природных камней в массовой ювелирной продукции. Создание качественных искусственных заменителей натуральных камней позволяет существенно увеличить ассортимент и доступность ювелирных изделий на рынке.

Благодаря своей универсальности, простоте обработки и широкому спектру цветов стекло стало популярным материалом для создания крупных украшений (например, ожерелий, подвесок, серёг) и разноцветных вставок, имитирующих разнообразные природные камни. Традиционно для имитации применяются кальциевые, боросиликатные и свинцовые стекла, причём подбор конкретной стеклянной матрицы определяется её физико-химическими параметрами, в частности, показателем преломления, который оказывает решающее влияние на визуальные эффекты и качество готовых изделий [1-3]. Поиск новых стеклянных матриц, которые будут обладать лучшими физико-химическими свойствами, технологичностью или позволят снизить затраты на производство продолжает быть актуальным. Среди многообразия стеклообразующих систем выделяется цинк-боросиликатная система, которая позволяет значительно снизить температуру синтеза, что может значительно удешевить производство [4].

Материалы и методы

Исходными компонентами для шихты являлись реактивы, содержащие не менее 98% основного химического вещества. Характеристики используемых реактивов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Сырьевые материалы

Химическая формула	Чистота	Нормативный документ
ZnO	хч	ГОСТ 10262-73
H ₃ BO ₃	хч	ГОСТ 9656-75
SiO ₂	чда	ГОСТ 9428-73

Шихта изготавливается из реактивов, приведенных в таблице 1. Необходимые компоненты взвешивали на аналитических весах «Explorer Pro» (с точностью до 0,001 г) и смешивали в фарфоровой ступке, тщательно перемешивая после добавления каждого последующего реактива. Полученную шихту помещали в корундовые тигля с коэффициентов заполнения шихтой 0,9. Для более точного учета потерь при варке тигли предварительно прокаливались по режиму варки. Варку стекла производили в электрической печи с карбидокремневыми нагревателями. Временно-температурный режим получения стекол приведен на рисунке 1. После варки расплав вырабатывали на плиту из нержавеющей стали, сбрасывали отливку на керамическую подложку (термоизол) и помещали в печь отжига (Plavka.Pro, Россия) в которой проводили отжиг по режиму: выдержка 3 часа при температуре 580°C, а затем охлаждение со скоростью 1 °C/мин до комнатной температуры.

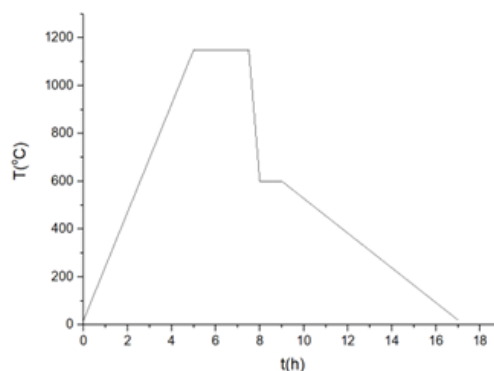


Рис. 1. Временно-температурный режим получения стекла

Плотность образцов из различных стекол была определена с использованием метода гидростатического взвешивания с использованием дистиллированной воды в качестве иммерсионной жидкости. Для измерения массы использовали весы электронные лабораторные GC 803S-0CE (Sartorius, Германия) с приборной погрешностью 0,0004 г. Плотность была рассчитана по формуле (1):

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot \rho_{\text{воды}} \quad (1)$$

где m_1 – масса образца в воздухе (г),

m_2 – масса образца в воде (г),

$\rho_{\text{воды}}$ – плотность воды (г/см³).

Определение относительной плотности стекла осуществляется методом сравнения с твердостью эталонного материала по шкале Мооса (1-10).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на порошках в диапазоне углов 2θ от 10° до 60° при помощи рентгеновского дифрактометра ДРОН 3М с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$. Определение кристаллических фаз осуществляли через сопоставление относительных интенсивностей брэгговских отражений на дифракционной кривой с соответствующими межплоскостными расстояниями, используя данные из электронного каталога дифрактограмм.

Учитывая заявленный в [6] высокий показатель преломления стекол ($n_D > 1,6$), для обеспечения измерения в более широком диапазоне был использован метод измерения показателя преломления с помощью микроскопа. Истинную толщину ($d_{\text{ист}}$) определяли с помощью микрометра, в то время как кажущуюся толщину ($d_{\text{каж}}$) измеряли с помощью микроскопа Olympus BX51 (Olympus Corporation, Япония). Затем показатель преломления (с точностью до 0,05) рассчитывался по следующей формуле (2):

$$n = \frac{d_{\text{ист}}}{d_{\text{каж}}} \quad (2)$$

Результаты и обсуждение

В данной работе был осуществлен подбор матрицы стекла в цинк-боросиликатной системе для последующего создания на её основе изделий, имитирующих натуральные камни. Для этого были синтезированы стекла, составы которых приведены в таблице 2.

Таблица 2. Составы синтезированных стекол, масс. %

Обозначение	Состав, масс. %			Результат
	ZnO	B ₂ O ₃	SiO ₂	
ZBS-65-25-10	65	25	10	Получено
ZBS-55-35-10	55	35	10	Получено
ZBS-45-45-10	45	45	10	Не получено

Замена цинка на бор производилась с целью получения более легкоплавкого состава стекла при незначительном ухудшении физико-химических характеристик. В результате проведённых экспериментов первые два состава продемонстрировали удовлетворительные показатели, обеспечивая стабильное формирование

стекла при варке (рис. 2). Третий состав выработать не удалось, несмотря на наибольшее содержание стеклообразователя. Это, скорее всего связано с процессами образования боратов и силикатов цинка, которые будут подробнее изучены при рассмотрении возможности ситаллизации стекол данной системы.



Рис. 2. Результат варки стёкол: а - состав ZBS 65-25-10; б- состав ZBS 55-35-10; в - состав ZBS 45-45-10

На основании данных рентгенофазового анализа установлено, что в образце ZBS 45-45-10 присутствует кристаллическая фаза SiO_2 , что свидетельствует о значительном неспреде этого состава (рис. 3).

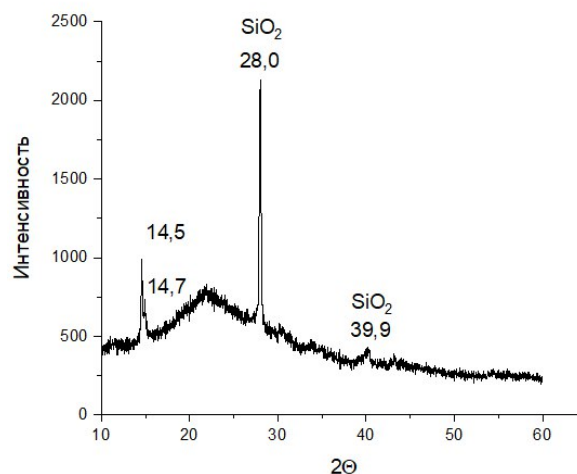


Рис.3. РФА образца состава ZBS 45-45-10

Полученные таким образом стекла имели плотностные характеристики порядка 3,5-3,7 г/см³ (таблица 3) и относительно высокую твердость (около 6,5 по шкале Мооса). На данном этапе основной характеристикой приняли показатель преломления стекла, так как он обеспечивает требуемые для ювелирного стекла блеск и «игру света». Большим показателем преломления (1,63) обладает состав ZBS-65-25-10, поэтому он был принят в качестве матрицы для проведения дальнейших исследований.

Таблица 3. Значения показателей преломления и плотности стекол ZBS 65-25-10, ZBS 55-35-10

Состав	Показатель преломления, n	Плотность, ρ (г/см ³)	Твердость по шкале Мооса
ZBS 65-25-10	1,63	3,751	6,5
ZBS 55-35-10	1,51	3,470	6,5

Наблюдаемая вязкость при выработке стекла состава ZBS-65-25-10 была достаточно низка. Это позволило предположить возможность синтеза при пониженных температурах. подобные подходы

позволили бы упростить технологию варки и снизить энергозатраты, повышая рентабельность производства. По этой причине было принято решение провести варки стекол при температурах 1100-900°C. В результате синтеза стекла не получилось полностью выработать стекломассы только при температуре варки 900°C. При этом измеренные характеристики стекол состава ZBS-65-25-10 не отличались при снижении температуры синтеза.

Заключение

В результате проведенных исследований определен оптимальный состав цинк-боросиликатного стекла (ZBS-65-25-10), характеризующегося высоким показателем преломления (1,63), подходящей плотностью (3,751 г/см³) и достаточной твердостью (6,5 по шкале Мооса). Разработанный режим варки (1000°C в течение 2 ч.) методика позволяет существенно экономить ресурсы и повышать эффективность производственного цикла, обеспечивая конкурентоспособность конечных продуктов.

Следующим этапом станет детальное изучение вопросов стабилизации оптических и механических свойств, а также исследование потенциальных путей модификации стекла для увеличения декоративной привлекательности и расширения спектра возможных вариантов использования в ювелирной практике.

Список литературы

1. Корнилов Н. И. Ювелирные камни. М: Недра, 1987. – 282 с.
2. Бобкова Н. М. Влияние SnO₂ на свойства сортовых стекол / Н. М. Бобкова, А. В. Полешук, Е. Е. Трусова / Труды БГТУ: Химия и технология неорганических веществ. – 2010. – Т. 1. – №. 3. – С. 51-54.
3. Ибрагимов Г. Ф. Использование стекла для имитации камней-самоцветов / Г. Ф. Ибрагимов, А. О. Нартикова/Международный студенческий научный вестник. – 2017. – №. 4-6. – С. 954-956.
4. Кроль И.М. Получение и функциональные свойства стекловидных и стеклокристаллических материалов в системе ZnO-B₂O₃-SiO₂: Co²⁺: дисс. ... канд.техн.наук. М., 2024. С.62-65.

УДК 666.9

Наинг Наинг Чжо, Бурлов И.Ю.

Титансодержащие доменные шлаки для получения шлакопортландцемента

Наинг Наинг Чжо – магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии композитных и вяжущих материалов; naingdoublekyaw@gmail.com.

Бурлов Иван Юрьевич – кандидат технических наук, заведующий кафедры химической технологии композитных и вяжущих материалов; burlov.i.i@muctr.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассматриваются исследования состава и свойств шлакопортландцемента, с использованием титансодержащих доменных шлаков. Оптимальные составы были определены на основе нормативных документов и анализа физико-механических характеристик шлаков. Увеличение содержания титансодержащего доменного шлака в вяжущем способствует изменению структуры цементного камня, улучшая его стойкость к агрессивным средам и снижая водопотребность. Различные способы охлаждения доменного титансодержащего шлака, влияют на гидравлическую активность, физико-механические свойства, способствует образованию дополнительных гидратных фаз и формированию оптимального фазового состава, что положительно сказывается на прочностных характеристиках камня.

Ключевые слова: титансодержащий шлак, шлакопортландцемент, гидратация, фазовый состав, прочностные характеристики, стойкость к агрессивным средам, минеральные добавки.

Titanium containing blast furnace slags for the production of blastfurnace cement

Naing Naing kyaw., Burlov I.Y.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article deals with the study of the composition and properties of blastfurnace cement using titanium-containing blast furnace slag. Optimum compositions were determined based on regulatory documents and analysis of the slag physical and mechanical characteristics. Increasing the content of titanium-containing blast furnace slag in the binder contributes to a change in the structure of the cement stone, improving its resistance to aggressive environments and reducing water demand. Various methods of cooling titanium-containing blast furnace slag affect the hydraulic activity, physical and mechanical properties, contribute to the formation of additional hydrated phases and the formation of an optimal phase composition, which has a positive effect on the strength characteristics of the stone.

Key words: titanium containing slag, blastfurnace cement, hydration, phase composition, strength characteristics, resistance to aggressive environments, mineral additives.

Введение

Шлакопортландцемент (ШПЦ) – это разновидность портландцемента, в состав которого входит гранулированный доменный шлак. Применение шлака в цементе улучшает его свойства, такие как устойчивость к агрессивным средам и долговечность. ШПЦ широко применяется в строительстве благодаря высокой коррозионной стойкости, долговечности, а также снижению тепловыделения при твердении, что особенно важно при сооружении массивных конструкций.

Одним из направлений в изучении шлакопортландцементов является использование шлаков, содержащих оксиды титана, которые образуются в процессе переработки железосодержащих руд.

Актуальность исследования заключается в необходимости более эффективного использования промышленных отходов, таких как доменные титансодержащие шлаки, что не только позволяет улучшить экологическую обстановку, но и повысить качество строительных материалов. Титаносодержащие шлаки могут оказывать положительное влияние на прочностные и химические свойства шлакопортландцемента, увеличивая его долговечность, коррозионную стойкость. Представляет интерес изучение оптимальных составов применения титансодержащих

шлаков в шлакопортландцементе, а также анализ их влияния на его физико-механические характеристики.

Выявлено недостаточное количество исследований шлакопортландцемента с добавлением титансодержащих шлаков, в связи с нормативным ограничением содержания оксида титана в составе цементов. Титансодержащие шлаки являются побочным продуктом переработки железных руд и представляют собой отходы, которые часто утилизируются или складываются. Содержание оксида титана (TiO_2) может оказывать как положительное, так и негативное влияние на характеристики цемента.

При выполнении работы поставлены задачи: Использование титансодержащих шлаков в цементной промышленности для решения проблемы переработки промышленных отходов и снижения нагрузки на окружающую среду; включение шлаков в состав цемента для снижения его себестоимости за счет уменьшения содержания клинкера; титансодержащие шлаки потенциально могут улучшить физико-механические свойства цемента, такие как прочность на сжатие, устойчивость к агрессивным химическим воздействиям, а также увеличить его долговечность; изучение способности титансодержащих минералов гидратироваться и улучшать микроструктуру цемента за счет формирования мелкодисперсных фаз.

Цель данного исследования заключается в изучении влияния титансодержащих шлаков на свойства шлакопортландцемента, а также в выявлении оптимальных соотношений компонентов для достижения наилучших показателей прочности, долговечности и устойчивости к агрессивным средам.

Результаты исследования нормальной густоты и сроков схватывания прочностей на изгиб и сжатие композиционных составов шлакопортландцементов

Для изучения свойств шлакопортландцемента были подготовлены 6 составов (Таблица 1). За основу были использованы шлакопортландцементы типа ЦЕМ III по ГОСТ 31108. Содержание шлака в цементах колебалось от максимального 95% до минимального среднего 65%. Меньшие концентрации шлаков не исследовались.

Исходные доменные гранулированный и медленноохлаждённый шлаки предварительно нагревают в печи при температуре 70°C для удаления излишней влаги, что способствует улучшению его свойств и подготовке к дальнейшей обработке. После сушки шлак дозируется с портландцементом клинкером и гипсом для дальнейшего проведения измельчения в лабораторной мельнице. Время помола для всех 6ти составов составляло 120 минут, что необходимо для достижения необходимой удельной поверхности материала и тонкости помола. Сопоставимость подготовки порошков цемента влияет на его реакционную способность и активность в процессах гидратации.

После измельчения порошки цементов просеивают через сито с размером ячеек 0,08 мм. Этот этап продолжается до тех пор, пока на фильтре не останется не более 5% крупных частиц, что гарантирует высокую однородность полученного материала. Удельная поверхность порошков цементов находилась в пределах 360-380 м²/кг. В результате всех этапов подготовки получились 6 составов шлакопортландцементов, которые соответствуют требованиям ГОСТ 31108 для дальнейшего проведения испытаний.

Таблица 1. Нормальная густота и сроки схватывания составов шлакопортландцемента

Образец	Содержание шлака	Н.Г, %	Сроки схватывания, мин	
			Начало	Конец
Состав - 1	35%ПЦ+65%ШЛАК(1)	31,5	100	220
Состав - 2	20%ПЦ+80%ШЛАК(1)	28,0	130	280
Состав - 3	05%ПЦ+95%ШЛАК(1)	25,5	240	350
Состав - 4	35%ПЦ+65%ШЛАК(2)	30,5	110	230
Состав - 5	20%ПЦ+80%ШЛАК(2)	27,0	150	300
Состав - 6	05%ПЦ+95%ШЛАК(2)	24,0	280	420

Проводили определение водопотребности полученных цементов. Составы цементов, результаты определения нормальной густоты и сроков схватывания шлакопортландцементов с титансодержащими доменными гранулированным (ШЛАК1) и медленноохлаждённым (ШЛАК2) шлаками, представлены в Таблице 1.

Нормальная густота уменьшается в зависимости от состава цемента и содержания компонентов (Клинкер-Шлак). Основные причины снижения нормальной густоты: Шлак обладает меньшей водопотребностью по сравнению с портландцементом. Доменный гранулированный шлак (ШЛАК1) имеет более высокую водопотребность, чем доменный медленноохлаждённый шлак (ШЛАК2). Доменный медленноохлаждённый шлак (ШЛАК2) обладает более плотной структурой, отсутствием аморфной стеклофазы и меньшей пористостью, что снижает водопотребность. Портландцемент требует больше воды для достижения нужной пластичности, чем шлакопортландцемент. Когда содержание клинкера уменьшается (Состав-3 и Состав-6 до 5%), нормальная густота снижается. Таким образом, смеси с высоким содержанием шлака демонстрируют более низкую нормальную густоту.

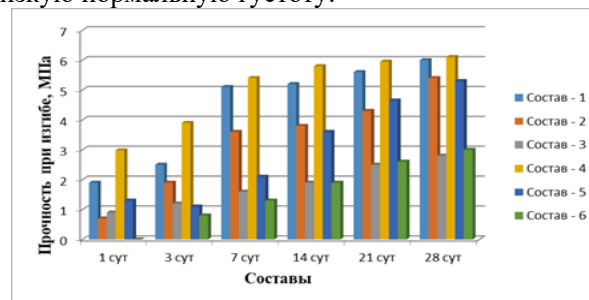


Рис. 1. Исследование прочности составов цементов на изгиб

Полученные данные указывают на скорость процесса гидратации и образования начальной структуры гидратных фаз, которые определяют время окончания схватывания. Однако удлиненные сроки схватывания шлакопортландцемента в конечном итоге не мешают дальнейшей гидратации и набору прочности (Таблица 1).

Гидратация шлакопортландцемента: При взаимодействии с водой образуются гидратные новообразования, такие как гидросиликаты кальция (C-S-H) и гидроксид кальция. Эти продукты обеспечивают постепенное уплотнение структуры материала и увеличение прочности с течением времени. На ранних сроках (1-3 суток) гидратация проходит медленно, но к 28 суткам большая часть реакций завершается, что приводит к максимальной прочности. Влияние охлаждения доменного шлака на его гидравлические свойства определили в сравнительных прочностных испытаниях. Шлакопортландцементы на основе доменного гранулированного шлака показали высокие физико-механические показатели в 28 суток (Рисунок 2), что в сравнении с идентичными составами с доменным медленноохлаждённым шлаком на 20% выше.

Участие в гидратации минералов доменных шлаков, в которых содержится оксид титана не исследовался, но существенных отрицательных сбросов прочностей не было обнаружено.

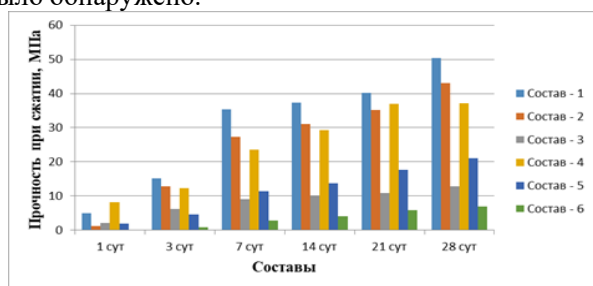


Рис. 2. Исследование прочности составов цементов на сжатие

Прочность на сжатие на 28 суток до 50,0 МПа указывает на высокую стойкость камня к сжимающим нагрузкам. Образование низкоосновных гидросиликатов кальция в твердеющей системе с добавлением шлака происходит в более поздние сроки твердения по сравнению с портландцементами. По мере протекания гидратации структура становится более плотной, уменьшается пористость, что увеличивает водостойкость и долговечность. Составы шлакопортландцемента с 35% клинкера (Состав-1 и Состав-4) показывают наибольший прирост прочности из-за присутствия большого количества алита и алюминатов кальция. Составы с преобладанием шлака до 95% (Состав-3 и Состав-6) имеют меньшую прочность на начальных сроках, но в долгосрочной перспективе достигают нормативных прочностных показателей.

Заключение

Доменные шлаки демонстрируют способность к гидравлической активности без необходимости добавления портландцементного клинкера. Это свойство доменных шлаков обуславливает их применение в получении шлакопортландцементов. Благодаря своей химической природе и наличию активных минералов, шлак способен участвовать вместе с гидратной известью в пуццолановых реакциях цементного камня. Доменные шлаки в гранулированном и медленноохлажденном состоянии улучшают плотность цементного камня, снижают водопотребность, повышает прочность. Титаносодержащие гранулированные и медленноохлажденные шлаки проявляют в цементах свойства активных минеральных добавок. Наличие в минералогическом составе исследованных шлаков тройных и двойных соединений алюмосиликатов кальция (геленит, аккерманит, белит) повышает их гидравлическую активность при тонкодисперсном измельчении. Шлакопортландцементы с высоким содержанием шлаков набирают прочность медленнее, но достигают нормативные значения в конечные сроки твердения благодаря вторичным реакциям образования гидратов. Составы шлаковых цементов с содержанием клинкера 35% при различных типах шлака обеспечивают стандартное нарастание прочности к 28 суткам, что делает их подходящими для рядовых изделий и конструкций. Составы цементов с преобладанием содержания шлака 80% и

более подходят для умеренного использования, где постепенное увеличение прочности является приемлемым.

Режим охлаждения титаносодержащего шлака влияет на его физико-химические свойства, его способность к самостоятельной гидравлической активности и взаимодействию с гидратами портландцемента. Гранулированный и медленноохлажденный титаносодержащие шлаки вступают в реакцию с портландитом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ цементного камня. Эти реакции протекают в твердеющей системе по-разному в следствие различного содержания активной аморфной фазы и инертных минералов, что в первую очередь способствуют синергетическому набору прочности цемента. Дополнительно это взаимодействие приводит к снижению пористости и повышению долговечности образцов цемента. Влияние минерала перовскита в титаносодержащих шлаках на прочность и долговечность образцов цементного камня предстоит исследовать с применением физико-химических методов анализа.

Замещение основной части клинкера титаносодержащим шлаком способствует уменьшению углеродного следа производства цемента, что является важным шагом в устойчивом развитии строительной отрасли. Может возникнуть необходимость в специальных технологиях для переработки титаносодержащего шлака для его эффективного применения в составе цемента. Титаносодержащий шлак может улучшать устойчивость цемента к химическим воздействиям, таким как сульфатная коррозия или воздействие щелочных растворов, что увеличивает долговечность материалов.

Список литературы

1. Н.М. Yang. High-ferrite Portland cement with slag: Hydration, microstructure, and resistance to sulfate attack at elevated temperature / Н.М. Yang., S.M. Zhang., L. Wang., P. Chen., D.K. Shao., S.W. Tan., J.Z. Li. / Cement and Concrete Composites. _ 2022 _ V.130. _ P. 6-11.
2. Садыхов Г.Б. Фундаментальные проблемы и перспективы использования титанового сырья в России / Г.Б. Садыхов / Изв. вузов. Черная металлургия -2020 -. Т. 63, № 3-4. С. 178-194.
3. Martin Schneider. Process technology for efficient and sustainable cement production / Martin Schneider. / Cement and Concrete Research. _ 2015 _ P. 14-23.
4. Chendi Min. Properties of cemented phosphogypsum (PG) backfill in case of partially substitution of composite Portland cement by ground granulated blast furnace slag / Chendi Min., Ying Shi., Zhixiang Liu. / Construction and Building Materials. _ 2021 _ V. 305. P. 10-18.
5. N.R. Rakhimova. Characterisation of ground hydrated Portland cement-based mortar as an additive to alkali-activated slag cement / N.R. Rakhimova., R.Z. Rakhimov. / Cement and Concrete Composites. _ 2015 _ V. 57. _ P. 55-63.

УДК 546.831.4+546.05

Папугина А. А., Андреев Д. В., Попова Н. А.

Синтез нестабилизированного диоксида циркония гидротермальным методом в щелочной среде

Папугина Алина Алексеевна – студент группы Н-47; papuginaaa@gmail.com

Андреев Дмитрий Вадимович – к.т.н., доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, ведущий инженер кафедры общей технологии силикатов.

Попова Нелля Александровна – доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В работе представлен гидротермальный синтез нестабилизированного диоксида циркония (ZrO_2) в щелочной среде с использованием прекурсора $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. Суспензию гидроксида циркония формировали при pH 9, после чего проводили обработку в автоклаве при 230 °C и давлении ~110 бар в течение 2 ч с последующим принудительным охлаждением (1 ч) до комнатной температуры. Полученные нанопорошки характеризовали методом рентгенофазового анализа, рамановской и инфракрасной спектроскопии. Установлено, что предложенные условия обеспечивают полное превращение $Zr(OH)_4$ в ZrO_2 . Размеры кристаллитов, рассчитанные по Шереру, находятся в диапазоне 8,7–11,8 нм, что соответствует наноразмерному диапазону, оптимальному для биомедицинских и каталитических применений. Полученная высокодисперсная тетрагональная ZrO_2 обладает минимальным содержанием гидроксильных групп и адсорбированной воды, что делает материал перспективным для применения в высокопрочных керамиках и биомедицинских имплантатах.

Ключевые слова: диоксид циркония, гидротермальный синтез, моноклинная, тетрагональная.

Synthesis of unstabilized zirconium dioxide by hydrothermal method in alkaline medium

Papugina A. A., Andreev D.V., Popova N.A.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The study presents the hydrothermal synthesis of unstabilized zirconium dioxide (ZrO_2) in an alkaline medium using $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ as a precursor. A zirconium hydroxide suspension was formed at pH 9, followed by autoclave treatment at 230 °C and ~110 bar for 2 hours, with subsequent forced cooling (1 hour) to room temperature. The resulting nanopowders were characterized by X-ray diffraction, Raman, and infrared spectroscopy. The proposed conditions ensure complete conversion of $Zr(OH)_4$ to ZrO_2 . Crystallite sizes, calculated via the Scherrer equation, range from 8.7–11.8 nm, suitable for biomedical and catalytic applications. The obtained highly dispersed tetragonal ZrO_2 exhibits minimal hydroxyl groups and adsorbed water, making it promising for high-strength ceramics and biomedical implants.

Key words: zirconium dioxide, hydrothermal synthesis, monoclinic, tetragonal.

Введение

На основе диоксида циркония (ZrO_2) получают керамические материалы с высокими показателями по прочности, термической стабильности и биосовместимости, что делает такие материалы востребованными в изготовлении различных имплантатов.

Среди известных методов синтеза диоксида циркония широкое применение получил гидротермальный метод, который заключается в обработке прекурсоров, например таких как $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ или $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ в водной среде при температурах 100–250 °C и давлениях 10–150 бар в автоклаве. Этот метод позволяет получать нанокристаллические порошки размером 5–100 нм с контролируемой морфологией и фазовым составом, что делает его перспективным для высокопрочных керамических материалов и биомедицинских имплантатов. К преимуществам гидротермального метода относятся узкое распределение размеров частиц, синтез при низких температурах, высокая кристалличность, чистота продукта и высокая удельная поверхность.

Параметры синтеза, такие как кислотнo-щелочная среда (pH), концентрация прекурсора и температура, существенно влияют на свойства материала.

При pH 3–10 образуется смесь моноклинной и тетрагональной фаз, причем доля тетрагональной фазы увеличивается с ростом pH. При pH 13 синтезируется исключительно тетрагональная фаза (с размером частиц около 7,64 нм) [1]. Это связано с изменением условий гидролиза и нуклеации в щелочной среде.

Концентрация прекурсора влияет на структурные свойства, такие как удельная поверхность и пористость. Оптимальная концентрация 0,045 М обеспечивает максимальную удельную поверхность (193 м²/г) и объем пор (0,20 см³/г), что улучшает свойства порошков, требуемые для спекания частиц и последующего применения в материалах для изготовления имплантатов [2].

Температура синтеза определяет фазовый состав и размер частиц. При 110–130 °C формируются кубическая и тетрагональная фазы с частицами размером 4–10 нм, тогда как при температурах выше 130 °C появляется моноклинная фаза с размером частиц до 200 нм. Более низкие температуры предпочтительны для получения высокодисперсных наночастиц [3].

Высокая дисперсность ZrO_2 , подразумевающая частицы размером менее 10 нм и равномерное распределение, критически важна для

биомедицинских применений. Более мелкие частицы обеспечивают лучшее спекание, и как следствие, более высокую плотность керамики, что повышает механические свойства, такие как прочность и ударная вязкость; лучшую интеграцию с тканями благодаря высокой удельной поверхности [4]. Более мелкие частицы также обеспечивают хорошую прозрачность, что является важным для ряда применений, в том числе для зубных имплантатов.

Однако в применении керамических материалов для изготовления имплантатов существуют сложности, связанные с особенностями поведения диоксида циркония в средах живых тканей. Переход между моноклинной и тетрагональной фазами может вызывать изменения объема, что приводит к образованию микротрещин в имплантатах [5]. А влажные условия могут вызывать деградацию тетрагональной фазы, снижая долговечность имплантатов [6].

Выбор параметров синтеза для получения однородных наночастиц с заданной фазой остается сложной задачей [1], а проблемы использования полученных порошков в составах композиционных керамических материалов различного назначения представляют собой актуальную область для исследований.

Цель работы: синтез нестабилизированного диоксида циркония гидротермальным методом в водном растворе аммиака при pH 9 для использования в композиционном материале на основе оксида алюминия.

1. Методика синтеза порошка ZrO_2

Оксихлорид циркония ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) был растворен в дистиллированной воде. К раствору был добавлен в избытке водный аммиак ($NH_3 \cdot H_2O$). Последующим интенсивным перемешиванием прореагировавшего состава получили однородную суспензию гидроксида циркония ($Zr(OH)_4$). Далее гидроксид циркония был промыт на фильтровальной бумаге (синяя лента) дистиллированной водой до pH 7,5 для удаления ионов хлора (Cl^-), затем была добавлена вода до необходимой концентрации, и среда была доведена до pH 9 водным раствором аммиака. Полученный прекурсор был помещен во фторопластовые картриджи, размещенные затем в стальном стакане автоклава. Начальное давление в стакане при комнатной температуре было установлено подачей азота в 50 бар, далее по заданному режиму следовали нагрев до 230 °С с выдержкой при данной температуре и установившемся давлении около 110 бар в течение 2 часов, и последующее принудительное охлаждение внутренней среды стакана автоклава в течение одного часа до комнатной температуры. Образовавшийся в картриджах осадок был высушен при 80 °С, помолот в ступе и протерт через сито с размером отверстий 0,063 мм.

2. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Фазовый состав порошка определяли методом рентгенофазового анализа с использованием установки ДРОН-3М, оборудованной монохроматором для генерации $Cu-K\alpha$ -излучения ($\lambda = 0,15406$ нм). Рентгенографическое сканирование проводилось в диапазоне углов 2θ от 10° до 80° (рис. 1).

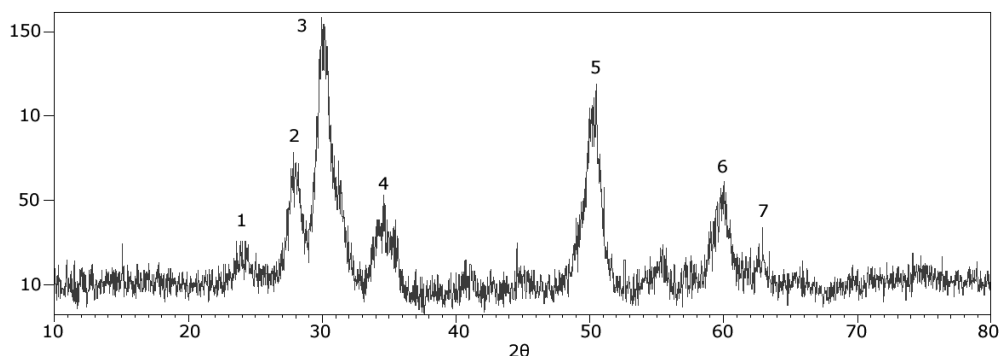


Рис. 1. Рентгенограмма порошка ZrO_2 .

Известно, что некоторые пики рентгенограммы могут соответствовать как тетрагональной, так и кубической фазам, поскольку дифракционные углы для этих двух фаз близки. Но отсутствие стабилизаторов в составе прекурсоров, а также исключение попадания примесей в ходе гидротермального синтеза делает кубическую фазу маловероятной. Рентгенофазовый анализ по базам данных (PDF-4 от ICDD) выявил наличие двух фаз (таблица 1): моноклинную и тетрагональную.

По методу Шерера на основе характерных пиков были рассчитаны размеры кристаллитов (таблица 1).

Таблица 1. Расчет размера кристаллитов

№	Позиция пика, 2θ	Фаза	Размер кристаллитов, нм
1	24,3	М	8,7
2	28,0	М	8,7
3	30,1	Т	8,8
4	34,4	М	10,7
5	50,2	М и Т	9,4
6	59,8	М	11,8
7	62,8	Т	9,9
Средние значения		М	9,86
		Т	9,35

М – моноклинная, Т – тетрагональная фазы.

Размеры варьируются от 8,7 до 11,8 нм, что соответствует наноразмерному диапазону, типичному при гидротермальном синтезе, для которого размеры кристаллитов обычно составляют 5–30 нм, в зависимости от условий [3]. Так, для тетрагональной и кубической фаз типичны размеры составляют 5–6 нм, а для моноклинной – 17–32 нм при температурах 110–160°C. Однако при более высоких температурах (230°C) размеры могут быть ближе к верхнему пределу.

3. Рамановская спектроскопия (КР)

КР-спектры получены с использованием лазера 532 нм в диапазоне 70–4740 см⁻¹ (КР-микроскоп Confotec Duo, SOL Instruments, Беларусь). Основные полученные пики (рис. 2):

- Постоянные: ~106–109, 147–149, 179–186, 266–275, 309–334, 379–388, 472–488, 553–561, 631–640 см⁻¹.
- Переменные: 726, 734, 1058 см⁻¹ (присутствуют не во всех точках).

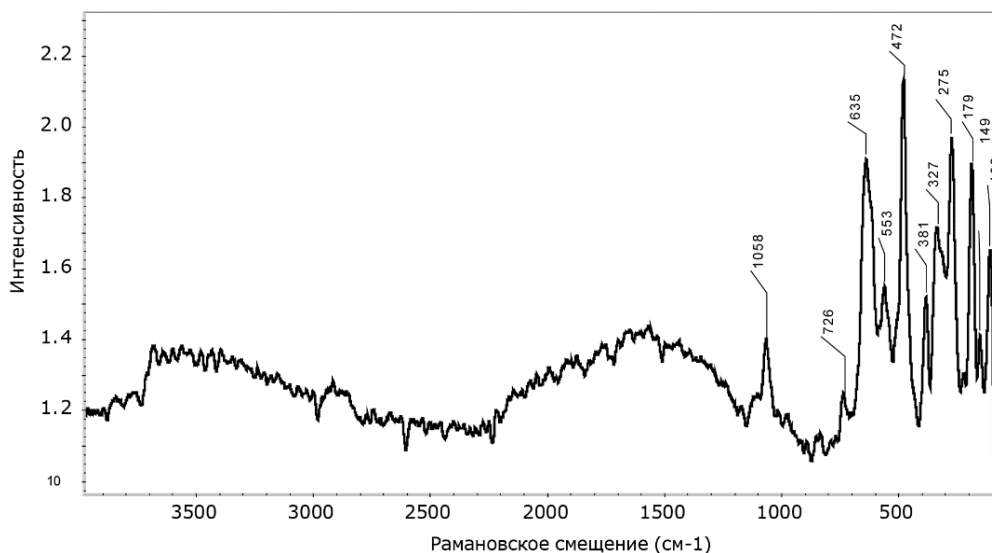


Рис. 2. КР-спектр порошка ZrO_2

Сравнение с эталонными данными [7]:

Для моноклинной фазы известны следующие эталонные пики: ~100, 148, 178–190, 305–310, 334–340, 380–385, 475–480, 558, 615–620, 635–640 см⁻¹.

Наблюдаемые пики (106–109, 179–186, 379–388, 472–488, 553–561, 631–640 см⁻¹) подтверждают присутствие моноклинной фазы.

Для тетрагональной фазы известны следующие эталонные пики: ~145–150, 260–270, 310–320, 450–460, 600–610, 640–650 см⁻¹.

Наблюдаемые пики (147–149, 266–275, 309–318, 472–475, 631–640 см⁻¹) указывают на тетрагональную фазу, особенно пик 266–275 см⁻¹.

Для кубической фазы известен эталонный широкий пик ~530–670 см⁻¹.

В данном случае отсутствие такого пика исключает кубическую фазу.

Пик 1058 см⁻¹ не характерен для ZrO_2 . Причиной пика могут быть карбонатные примеси (например, NH_4HCO_3 от аммиака). Переменное присутствие указывает на неоднородность образца.

Таким образом, КР подтверждает наличие тетрагональной и моноклинной фаз.

4. Инфракрасная спектроскопия (ИК)

ИК-спектр получен КВг-методом в диапазоне 400–4000 см⁻¹ (ИК-Фурье спектрометр с приставкой НПВО и Nicolet 380). Основные пики в сравнении с эталонными [8] были выявлены следующие:

- 494 см⁻¹ (интенсивность 1,100): колебания $Zr-O$, характерные для тетрагональной фазы ZrO_2 (~480–500 см⁻¹).

- 1621 см⁻¹ (интенсивность 0,086): деформационные колебания Н-О-Н адсорбированной воды.

- 3405 см⁻¹ (интенсивность 0,144): валентные колебания поверхностных -ОН групп.

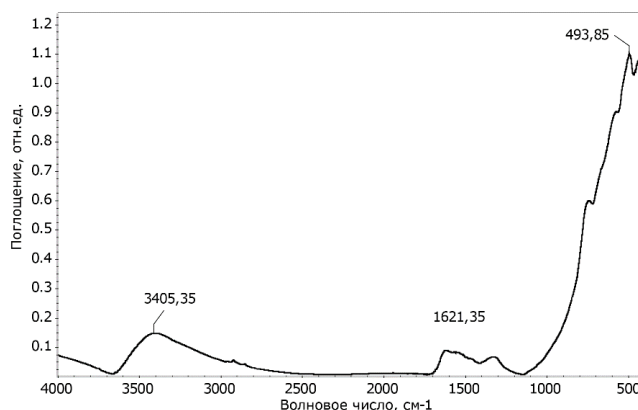


Рис. 3. ИК-спектр порошка ZrO_2

Таким образом, интенсивный пик 494 см⁻¹ может свидетельствовать о наличии преимущественно тетрагональной кристаллической структуры ZrO_2 . Наблюдаются заметные пики около 480 см⁻¹ и 740 см⁻¹, а также спад интенсивности к 600 см⁻¹. Это указывает на присутствие моноклинной фазы (740 см⁻¹ и 500 см⁻¹). Кубическая фаза менее вероятна, так как нет доминирующей широкой полосы около 480 см⁻¹. Слабые пики 1621 и 3405 см⁻¹ указывают на минимальное присутствие адсорбированной воды и поверхностных -ОН групп, что подтверждает почти полное превращение $Zr(OH)_4$ в ZrO_2 . Небольшие пики

в области 1400–1500 см^{-1} могут указывать на карбонаты (от CO_2 из воздуха) или следы аммонийных соединений (от NH_3 при синтезе). Отсутствие пика $\sim 1058 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектре предполагает, что примеси, выявленные в КР, имеют

низкую концентрацию или проявляются только в КР из-за их локального характера.

На основании результатов рентгенофазового анализа, рамановской и инфракрасной спектроскопии (таблица 2) были сделаны следующие выводы.

Таблица 2. Ключевые пики

№	Метод	Пик, см^{-1}	Компонент
1	РФА	$2\theta \approx 30,1^\circ, 50,2^\circ, 62,8^\circ$	Тетрагональная ZrO_2
2	РФА	$2\theta \approx 24,3^\circ, 28,0^\circ, 34,4^\circ, 50,2^\circ, 59,8^\circ$	Моноклинная ZrO_2
3	КР	266–275	Тетрагональная ZrO_2
4	КР	106–109, 179–186, 379–388	Моноклинная ZrO_2
5	КР	1058	Карбонаты или дефекты
6	ИК	494	Тетрагональная ZrO_2
7	ИК	1621	Адсорбированная влага
8	ИК	3405	Поверхностные -ОН группы

Выводы

1. Гидротермальная обработка при 230 $^\circ\text{C}$, pH 9 и давлении ~ 110 бар в течение 2 ч обеспечила практически полное превращение $\text{Zr}(\text{OH})_4$ в ZrO_2 .

2. Полученный порошок состоял из тетрагональной и моноклинной фазы, кубическая фаза не была обнаружена.

3. Размеры кристаллитов находились в примерном диапазоне 8,7–11,8 нм, что подтверждает высокую дисперсность, требуемую для использования в составе композита.

4. Минимальное содержание –ОН групп и адсорбированной воды подтверждено отсутствием интенсивных пиков в области 3500–4000 см^{-1} в КР и слабой интенсивностью в ИК при 3405 см^{-1} .

5. Пик $\sim 1058 \text{ см}^{-1}$ в рамановском спектре указывает на локальные карбонатные примеси или дефекты, но их влияние на основные свойства материала несущественно.

Список литературы

1. Boran F., Okutan M. Synthesis optimization of ZrO_2 nanostructures for photocatalytic applications / Turkish Journal of Chemistry. — 2023. — Vol. 47, No. 2. — P. 448–464. — DOI: 10.55730/1300-0527.3551.
2. Deshmane V. G., Adewuyi Y. G. Synthesis of thermally stable, high surface area, nanocrystalline mesoporous tetragonal zirconium dioxide (ZrO_2): Effects of different process parameters // Microporous and Mesoporous Materials. — 2012. — Vol. 148, No. 1. — P. 88–96. — DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.07.012.

3. Garanin Y., Shakirzyanov R., Borgekov D. et al. Study of morphology, phase composition, optical properties, and thermal stability of hydrothermal zirconium dioxide synthesized at low temperatures // Scientific Reports. — 2024. — Vol. 14, No. 1. — P. 29398. — DOI: 10.1038/s41598-024-80399-x

4. Patil N. A., Kandasubramanian B. Biological and mechanical enhancement of zirconium dioxide for medical applications / Ceramics International. — 2020. — Vol. 46, No. 4. — P. 4041–4057. — DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.10.220.

5. Kohal R., Duryar T., Chevalier J. Signs of in-vivo aging of zirconia on retrieved dental implants with porous coating after several years of function // Acta Biomaterialia. — 2025. — Vol. 194. — P. 498–513.

6. Singh P. V., Reche A., Paul P. et al. Zirconia Facts and Perspectives for Biomaterials in Dental Implantology / Cureus. — 2023. — Vol. 15, No. 10, e46828. — DOI: 10.7759/cureus.46828.

7. Kontoyannis C.G., Orkoulas M. Quantitative determination of the cubic, tetragonal and monoclinic phases in partially stabilized zirconias by Raman spectroscopy // Journal of Materials Science. 1994. Vol. 29. P. 5316–5320. DOI: 10.1007/BF01171541.

8. Cerrato G., Bordiga S., Barbera S. et al. Surface characterization of monoclinic ZrO_2 : I. Morphology, FTIR spectral features, and computer modelling / Applied Surface Science. 1997. Vol. 115, № 1. P. 53–65. DOI: 10.1016/S0169-4332(96)00586-7.

УДК 666.3.015

Першаев Д.А., Войтович И.И., Попова Н.А., Вартанян М.А.

Перспективные методы спекания керамики системы $ZrO_2(Y_2O_3) - Al_2O_3$, полученной с использованием наноразмерных порошков (обзор)

Першаев Даниил Андреевич, студент 4 курса бакалавриата кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Войтович Илья Игоревич, аспирант 2 курса кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева;

Попова Нелля Александровна, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

Вартанян Мария Александровна, к.т.н., доцент, доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров, e-mail: mariavartanyan@mail.ru.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье приведен обзор процессов спекания керамики системы $ZrO_2(Y_2O_3) - Al_2O_3$ из наноразмерных порошков, полученных, в том числе, полимер-солевым способом. Рассмотрены особенности системы $ZrO_2(Y_2O_3) - Al_2O_3$; отображены ключевые моменты спекания различными способами, их преимущества и недостатки; описан перспективный метод полимер-солевого синтеза получения ультрадисперсных нанопорошков, что способствует получению плотноспеченного прочного керамического материала.

Ключевые слова: полимер-солевой синтез, диоксид циркония, спекание керамики

Promising methods for sintering ceramics in the $ZrO_2(Y_2O_3) - Al_2O_3$ system obtained by the polymer-salt method (a review)

Pershaev D.A., Voytovich I.I., Popova N.A., Vartanyan M.A.

D. Mendelev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article provides an overview of ceramics sintering processes in the $ZrO_2(Y_2O_3) - Al_2O_3$ system obtained made from nano-powders by the polymer-salt method. The $ZrO_2(Y_2O_3) - Al_2O_3$ system is considered; the key points of the preparation of various methods, their advantages and disadvantages are outlined; A promising method of polymer-salt synthesis for obtaining ultra-dispersed nanopowders, which made it possible to obtain a densely sintered durable ceramic substance.

Keywords: polymer-salt synthesis, zirconium dioxide, ceramic sintering

В настоящее время материалы на основе диоксида циркония, в том числе системы $ZrO_2 - Al_2O_3$, вызывают большой интерес исследователей, их свойства активно совершенствуются. Различные методы спекания керамики имеют свои преимущества и недостатки. Выбор параметров спекания в значительной степени определяет структуру и свойства конечной керамики. Получение плотноспеченного керамического материала с повышенным уровнем свойств также напрямую зависит от характеристик исходных порошковых композиций [1], поэтому актуальной является разработка более эффективных и простых в осуществлении методов получения активных к спеканию порошков [2]. Одним из таких методов является синтез из полимер-солевых систем.

Композиционные керамические материалы системы диоксид циркония – оксид алюминия ($ZrO_2 - Al_2O_3$) имеют высокие механические свойства: прочность при изгибе до 1000-1200 МПа и трещиностойкость до 10-14 МПа·м^{1/2}. Изделия из этих материалов нашли применение в качестве особо ответственных элементов конструкций в машиностроении и авиакосмической технике. Кроме того, в последнее время эти материалы применяют при изготовлении медицинских инструментов и имплантатов, в том числе для эндопротезов крупных суставов, что объясняется их биоинертностью, высокой химической стойкостью, прочностью и износостойкостью [3].

Для диоксидциркониевой керамики характерен эффект трансформационного упрочнения, проявляющегося при разрушении керамических материалов, когда распространяющаяся трещина «затухает» вследствие фазового перехода ZrO_2 тетрагональной фазы (t- ZrO_2) в моноклинную (m- ZrO_2) с увеличением объема. В результате в вершине распространяющейся трещины возникают сжимающие напряжения, которые препятствуют разрушению керамики (дальнейшему распространению трещины). Управлять этим эффектом можно, вводя стабилизатор t-фазы, например, оксид иттрия Y_2O_3 с получением частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ). Дополнительное введение оксида алюминия способствует повышению трещиностойкости. Это связано с высоким модулем упругости оксида алюминия – 400 ГПа, что способствует повышению как прочности, так и трещиностойкости системы $ZrO_2 - Al_2O_3$.

К основным недостаткам данных материалов можно отнести высокие температуры спекания (1500 – 1550°C), что требует применения дорогостоящего термического оборудования, например, специальных высокотемпературных печей, использование методов горячего и изостатического прессования, электроискрового спекания.

У истоков получения порошков на основе полимерно-солевых систем (ПСС) лежит золь-гель синтез. Золь-гель технология позволяет получить

наноразмерные порошки. Принципиальная схема синтеза представлена на рис. 1.

Синтез начинается с приготовления истинного раствора, который содержит все необходимые вещества. Далее его переводят в золь – суспензия наночастиц, которые находясь в растворе не оседают на дно ёмкости. На стадии золь система представляет собой пересыщенный раствор. После следует образование геля путем смещения равновесия,

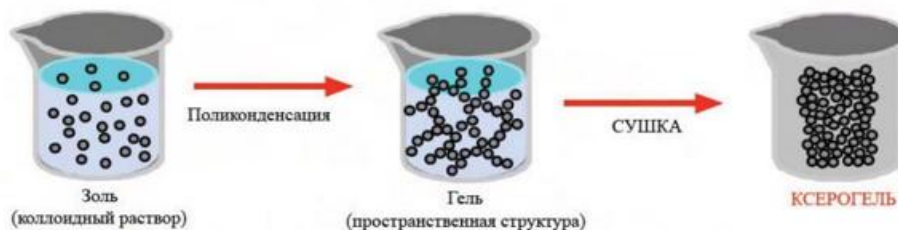


Рис. 1. Схематичное представление золь-гель процесса

Одной из перспективных модификаций золь-гель технологии является ПСС-синтез с использованием СВЧ сушки. Полимер-солевой синтез проводили в водном растворе поливинилпирролидона (ПВП) марки К-30, в который вводили пересчитанные на оксиды навески исходных солей – кристаллогидратов, как описано в [4]. Синтез ПСС обеспечивает равномерное распределение компонентов в системе, равномерный рост кристаллов. После прокаливания ксерогеля, полученного после сушки, следует стадия помола. Помол представляет собой процесс, при котором происходит измельчение порошка в специальном агрегате путём приложения механической нагрузки. В результате меняется гранулометрический состав порошка, снижается средний размер частиц, разрушаются крупные агрегаты и меняется морфология частиц. Для измельчения агрегатов наночастиц целесообразно использование высокоэнергетических мельниц, таких как планетарные мельницы. Аппараты такого типа позволяют не только добиться высоких значений дисперсности порошка, но и внести в него избыточное количество поверхностной энергии – активировать. В результате растёт спекаемость, что проявляется в снижении температуры обжига изделий, росте числа и прочности межчастичных контактов в материале. Однако существуют и побочные эффекты, которые так же обусловлены высокими нагрузками, возникающими в процессе помола. Средний размер частиц может варьироваться в значительном диапазоне в зависимости от продолжительности помола: чем дольше он производится, тем размер частиц стабильней. Помол, особенно в высокоэнергетических агрегатах, может приводить к изменению фазового состава и тем самым снижать характеристики конечного керамического материала.

Данные собственных экспериментов авторов (рис. 2) свидетельствуют о высокой степени агрегированности исходного порошка на основе ЧСДЦ, которая обусловлена тем, что при термообработке продуктов синтеза происходит

изменением его кислотности. Процесс образования ксерогеля, т. е. геля из которого удалена жидкая фаза, представляет собой сушку.

Высокая повторяемость метода, однородность и дисперсность порошков делает метод золь-гель синтеза очень привлекательным для получения наноразмерных частиц. Однако, у метода есть значимые недостатки: высокая стоимость прекурсоров и длительность некоторых стадий.

активное припекание частиц. Однако этот процесс протекает не полностью, что обеспечивает высокую эффективность дезагрегации. Данные о микроструктуре порошков, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 3), подтверждают результаты гранулометрического исследования.

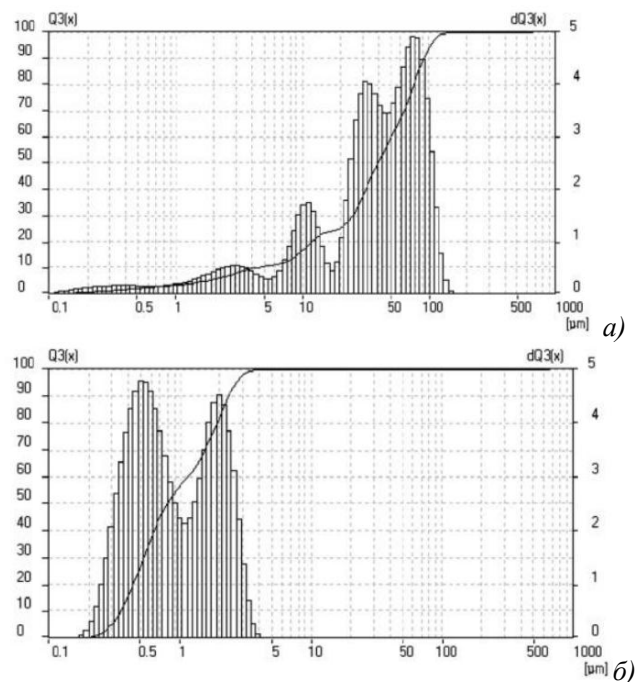
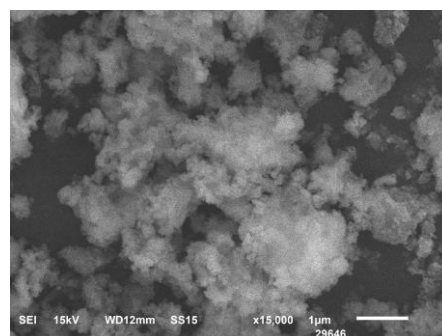


Рис.2. Гранулометрический состав термообработанных порошков $ZrO_2(Y_2O_3)$ до (а) и после (б) измельчения



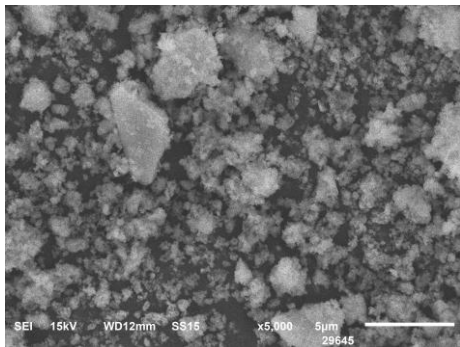


Рис. 3. Микроструктура порошка $ZrO_2(Y_2O_3) - Al_2O_3$ после помола

Спекание – процесс уплотнения и упрочнения твердого кристаллического тела, происходящий с изменением объема.

Спекание условно разделяют на три стадии [1]:

1. Взаимное припекание частиц, сопровождающееся увеличением площади контакта. Контакты здесь еще столь малы, что поры являются непрерывной фазой. Газовая фаза непрерывна и понятие пор лишено смысла.

2. Изделие представляет собой пористое тело с непрерывными как газовой, так и твердой фазами. Закрытые поры пока не образовались, но конфигурация исходных контактов между частицами порошка изменилась, и границы, перемещаясь, расположены вне связи с начальным расположением частиц.

3. Непрерывна только твердая фаза, образовались закрытые поры. Залечивание индивидуальной поры происходит вследствие ее диффузионного растворения в матрице. На этой стадии возможно диффузионное взаимодействие между порами, т.е. протекание процесса коалесценции, т.е. внутреннего спекания.

Движущей силой спекания является избыток свободной энергии, определяемый дисперсностью порошка и несовершенством строения кристаллической решетки. На второй стадии избыточная энергия в основном определяется энергиями свободных поверхностей пор и межкристаллических границ, зависящих от их кривизны и протяженности. Уменьшение свободной энергии на третьей стадии происходит за счет сокращения протяженности и поверхности границы раздела пора — кристалл, удаления пор и роста кристаллов.

Диффузионный механизм переноса вещества является наиболее важным и распространенным при обжиге многих видов технической керамики, главную роль в процессах диффузии играют точечные дефекты или вакансии. Направление и интенсивность перемещения вещества между отдельными участками кристалла зависят от существующей между ними разницы в концентрации вакансий. Для установления закономерностей данного процесса его рассматривают как диффузию вакансий, направленную в сторону, противоположную диффузии атомов вещества, перемещающихся от участков, называемых стоками вакансий, к участкам,

где образуется наибольшее их число, — источникам новых вакансий.

Искровое плазменное спекание (ИПС) или SPS-технология (Spark Plasma Sintering) является одним из наиболее эффективных методов современного спекания порошковых масс. Этот метод сочетает в себе технологии горячего прессования и электростимулированного спекания. Данный способ заслуженно получил свое распространение в лабораторной практике благодаря тому, что он позволяет быстро, в течение нескольких минут спекать материалы до плотности, близкой к теоретической.

В процессе ИПС основным инструментом спекания является процесс консолидации порошка под воздействием импульсных токов и разрядной плазмы. Плазма образуется в результате искрового разряда между соседними частицами порошка, что способствует диффузионному спеканию.

В начале процесса спекания, когда на поверхности частиц воздействуют искровые разряды, происходит удаление газов. Этот процесс аналогичен электроэрозионной обработке в электроискровом режиме. В результате происходит расплавление и испарение поверхностных слоев частиц, что приводит к очистке поверхности от адсорбированных газов. Это значительно улучшает способность порошка к спеканию.

В результате материал порошинок, прилегающих к области разряда нагревается до высоких температур, что приводит к очистке частиц от адсорбированных молекул газа и возникновению локальных температурных градиентов, достигающих 10^8 К/см. Столь большой температурный градиент вызывает интенсивный термодиффузионный поток атомов из горячих областей спекаемых частиц в холодные, то есть на их поверхность. В дальнейшем эти поверхностные атомы под действием давления Лапласа концентрируются в области будущего перешейка и вызывают его рост до полного слияния двух частиц порошка.

На рис. 4 представлена схема припекания двух порошковых частиц диаметром 1 мкм. В исходном состоянии частицы соприкасаются друг с другом в одной точке, под действием импульсного электрического поля между частицами зажигается искровой разряд.

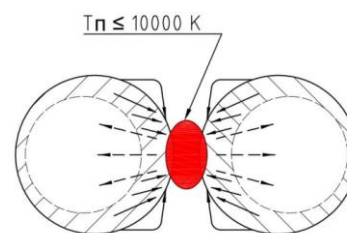


Рис. 4. Модель припекания частиц порошка друг к другу и формирования керамического каркаса в процессе ИПС

Микроволновое спекание, в отличие от традиционного, обеспечивает более равномерное нагревание заготовки, поскольку разогрев

происходит по всему объему, а не только на поверхности. Безусловно, даже при микроволновом спекании не удастся избежать неравномерности нагрева керамики, поскольку электромагнитное поле в камере неоднородно, но возникающие градиенты невелики и позволяют достичь более высоких скоростей разогрева без растрескивания. Микроволновое спекание за счет большей равномерности нагрева образца и диффузии, стимулируемой микроволновой обработкой, оказывается более эффективным способом спекания по сравнению с традиционными методами.

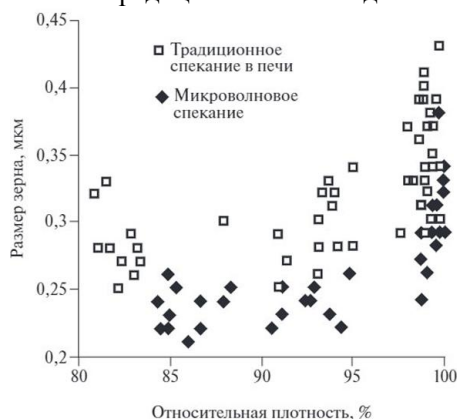


Рис. 5. Сравнение размеров зерен керамики, спекенной традиционным и микроволновым способами

Микроволновое спекание в течение 10 – 15 мин. приводит к достижению плотности более 99 % от теоретической. Также размер зерен в керамике,

спекенной микроволновым способом, заметно ниже, чем в традиционно спекенной (рис. 5).

Исходя из литературного обзора и анализа экспериментальных данных можно сделать вывод, что система $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3) - \text{Al}_2\text{O}_3$ является перспективной в разработке технической керамики и развитии машиностроения. Тема более глубокого изучения метода ПСС синтеза ультрадисперсных нанопорошков возможность регулирования параметров системы несет не только научный интерес, но и практический, т.к. позволяет регулировать технологические параметры. Совокупность использования ПСС метода и различных методов спекания позволяет получить керамику с уникальными свойствами.

Список литературы

1. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: «Наука», 1984. 312 с.
2. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. I / Огнеупорная и техническая керамика. 1996. № 1. С. 5 – 14.
3. M. Vartanyan, I. Voytovich, I. Gorbunova, N. Makarov. Preparation and Structural Characterization of Complex Oxide Eutectic Precursors from Polymer-Salt Xerogels Obtained by Microwave-Assisted Drying // Materials. 2020. Vol. 13(8). Art. No. 1808.
4. Жигачев А.О. и др. Высокотехнологичная наноструктурная керамика на основе диоксида циркония. М.: «Техносфера», 2020. 371 с.

УДК 666.9

Полоник А.П., Тихомирова И.Н., Круцкий А.А.

Разработка состава искусственного камня на основе объемно отверждённого калиевого жидкого стекла

Полоник Анна Павловна – студентка; Тихомирова Ирина Николаевна – к.т.н., доцент, доцент, Круцкий Александр Андреевич – лаборант

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Статья посвящена разработке оптимального состава искусственного камня на основе калиевого жидкого стекла. Проведены исследования влияния количества отвердителя — кремнефтористого калия — на скорость схватывания и твердения композиции. В работе было определено оптимальное соотношение жидкого стекла и кварцевого наполнителя с различной тонкостью помола, а также влияние дисперсности кварца на прочностные свойства готового изделия. Получены образцы искусственного камня с монокромной окраской.

Ключевые слова: общая технология силикатов, искусственный камень, жидкое стекло, калиевое жидкое стекло, кремнефтористый калий, кварцевый песок

Development of artificial stone composition based on volumetrically cured potassium liquid glass

Polonik A.P., Krutsky A.A., Tikhomirova I.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article is devoted to the development of the optimal composition of artificial stone based on potassium liquid glass. Studies have been conducted on the effect of the amount of hardener, potassium silicofluoride, on the rate of setting and hardening of the composition. The optimal ratio of liquid glass and quartz filler with different fineness of grinding was determined, as well as the effect of quartz dispersion on the strength properties of the finished product. Samples of artificial stone with monochrome coloring were obtained.

Key words: general silicate technology, artificial stone, liquid glass, potassium liquid glass, potassium silicofluoride, quartz sand

Искусственный камень нашел широкое распространение в строительстве, архитектуре и дизайне благодаря своим уникальным свойствам: высокой декоративности, долговечности, устойчивости к воздействию различных сред и механическим нагрузкам. Такие материалы являются аналогами дорогостоящих природных поделочных горных пород не только по внешнему виду, но часто не уступая последним по важным техническим характеристикам.

Среди наиболее эффективных материалов для производства искусственного камня выделяются вяжущие вещества на основе химически объемно отвержденного жидкого стекла. Оно способно надежно связывать минеральные или органические компоненты, формируя прочную структуру. Композитные материалы на основе жидкого стекла обладают рядом ценных свойств: они демонстрируют хорошую коррозионную стойкость, жаропрочность и высокую адгезию к разным поверхностям. Важно подчеркнуть, что композиты на основе жидкого стекла при формировании прекрасно повторяют фактуру формы, точно передавая мельчайшие детали рельефа.

Связующим веществом в данном материале выступает ксерогель кремниевой кислоты, который формируется в ходе отверждения жидкого стекла. Его естественный цвет близок к белому, что вместе с применением белых наполнителей и пигментированных добавок позволяет производить изделия любого цвета и оттенка. Используя специальные техники смешивания компонентов, возможно получение множества интересных цветовых комбинаций и текстур в пределах одного изделия.

Обычно промышленное производство различных типов жидкостеклянных композитов основано на использовании натриевого жидкого стекла, тогда как калиевое жидкое стекло чаще применяется при изготовлении, например, силикатных красок и в реставрационных работах. Причиной такой ситуации служит тот факт, что натриевое жидкое стекло обходится дешевле своего калиевого аналога. Тем не менее, калиевое жидкое стекло обладает важным преимуществом: благодаря специфическим химико-физическим свойствам ионов калия, объемно отвержденные материалы на калиевом жидком стекле при воздействии влаги и тепла практически не образуют на поверхности выцветов и белого налета («высолов»), ухудшающего внешний вид изделия. Этот факт особенно важен при изготовлении материала, декоративные и эстетические характеристики которого являются ключевыми.

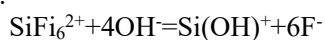
В качестве исходных материалов для создания искусственного камня на жидком стекле использовались:

- калиевое жидкое стекло с модулем 3,46 и плотностью 1,352 г/см³
- кварцевый молотый песок (заполнитель) Люберецкого месторождения;
- кремнефтористый калий (отвердитель);
- предварительно диспергированные пигменты компании «Sicer», Италия.

При объемном отверждении силикатных масс для прохождения необратимой реакции выделения из щелочных гидросиликатов геля кремнезема, обладающего цементирующими свойствами, в состав масс вводили отвердитель, который связывает катионы калия жидкого стекла в трудно растворимый

фторид. При правильном и достаточном введении необходимого количества отвердителя в состав композиции на основе жидкого стекла, после окончания процесса твердения получается масса, устойчивая к размывающему действию воды. [1]

Кремнефтористые силикаты щелочных металлов занимают особое место среди отвердителей. Особенность этих соединений состоит в том, что они одновременно реагируют со щелочными компонентами, снижая их концентрацию, и при этом при разложении образуют кремневую кислоту, способствующую уплотнению структуры застывающей массы и уменьшению её пористости. Химическая реакция осуществляется путем взаимодействия фторсиликат-катионов с гидроксид-анионами [2,3].



Традиционно в промышленности в качестве отвердителя натриевого и калиевого жидких стёкол используют кремнефтористый натрий (Na_2SiF_6).

Тем не менее, жидкостекольные композиционные материалы, содержащие в своем составе ионы натрия (которые могут входить в состав как отвердителя, так и жидкого стекла), под воздействием влаги и температуры окружающей среды, могут страдать от образования на их поверхности специфического белого налета — высолов. Это обусловлено способностью ионов натрия образовывать кристаллогидраты, активно мигрирующих к поверхности материала. Такой особенности не наблюдается у ионов калия.

Подходящей альтернативой кремнефтористому натрию может быть кремнефтористый калий, обладающий схожими физико-химическими свойствами: не слишком высокую скорость растворения, растворимость в воде, близкую термическую стабильность, аналогичную реакционную способность в силикатных системах.

Это позволяет использовать их взаимозаменяемо в процессах отверждения жидкого стекла, поэтому в качестве отвердителя в данном исследовании используется кремнефтористый калий (K_2SiF_6).

Количество вводимого отвердителя, как правило, влияет на скорость схватывания материала [2,3]. Поэтому на первом этапе изучали влияние количества отвердителя на скорость твердения материала, чтобы установить его наилучшую дозировку (Табл.1).

Табл. 1. Влияние количества отвердителя на сроки схватывания материала.

Содержание отвердителя, % K_2SiF_6 от массы жидкого стекла	Начало схватывания	Конец схватывания
15	~ 7 часов	~ 24 часа
18	~ 6 часов	~ 23 часа
20	~ 6 часов	~ 23 часа

Полученные результаты показывают, что изменение количества отвердителя оказывает незначительное воздействие на сроки схватывания. Следует также отметить, что калиевое жидкое стекло схватывается и твердеет несколько медленнее, чем составы на натриевом жидком стекле.

Чтобы получить наилучшие результаты, необходимо подбирать оптимальное соотношение между количеством жидкого стекла и заполнителя, учитывая его зерновой состав. Это положение распространяется на все виды заполнителей, применяемых при изготовлении силикатных масс и изделий на жидком стекле.

В рамках рассматриваемого исследования в роли заполнителя применялся молотый кварцевый песок с различными с различной тонкостью помола, которую оценивали методом воздухопроводности слоя по удельной поверхности порошка. Данный заполнитель измельчали на валковой фарфоровой барабанной мельнице во избежание намолла железа. Заполнитель имел белый цвет, что является необходимым требованием, так как разрабатываемый состав предполагается окрашивать различными пигментами, для достижения необходимых эстетических и декоративных характеристик.

Качество готовых изделий существенно зависит от пропорции жидкого стекла относительно заполнителя, причем решающее значение имеет именно доля введенного жидкого стекла. [3] Для выявления степени воздействия указанного параметра на характеристики конечного продукта были проведены испытания на прочность на изгиб и сжатие отвердевшего материала с различным соотношением жидкого стекла к заполнителю, представленным в таблицах 2 и 3.

Табл. 2. Влияние соотношения жидкого стекла к заполнителю на прочность при сжатии и изгибе.

Соотношение ЖС/заполнитель	Прочность на сжатие/ изгиб, МПа		
	7 сут.	14 сут.	28 сут.
1/2 (способ формования-вибролитье)	22,0 / 4,9	28,5 / 5,9	32,4 / 5,6
1/3 (способ формования-вибролитье)	24,5 / 5,7	29,0 / 7,3	32,3 / 7,5
1/4 (способ формования-трамбование)	29,3 / 6,6	32,1 / 6,6	32,2 / 7,1

Представленные результаты показывают, что снижение объема жидкого стекла, применяемого при изготовлении исходной смеси, способствует повышению прочности затвердевших изделий.

Объясняется это тем, что связующий компонент материала — ксерогель кремневой кислоты, образующийся в результате высыхания и уплотнения его структуры обладает высокой пористостью и

недостаточной прочностью, выступая таким образом в роли наименее прочного компонента системы. Это означает, что для достижения максимально возможной прочности, содержание связующего вещества в составе материала должно обеспечивать лишь необходимое сцепление частиц наполнителя.

Однако, сокращение содержания жидкого стекла ведет к негативному изменению реологических характеристик смеси. Соотношение жидкого стекла и заполнителя 1:4 представляется неудобным с технологической точки зрения изготовления формованных изделий, поскольку материал с указанным составом отличается чрезмерной рыхлостью, приближаясь по консистенции скорее к увлажнённому песку, и больше подходит для трамбования в форму, хотя более технологичным

является способ вибролитья, который позволяет получать камень с более равномерной структурой.

Изменяя количество одного и того же заполнителя с разной степенью дисперсности, формой частиц и структурой поверхности, получают самые разные составы на основе жидкого стекла: от быстро застывающих клеящих жидкостей до вязких, медленно схватывающихся пастообразных материалов, обладающих после полного отверждения различными уровнями прочности и твёрдости. [1]

В работе было исследовано влияния тонкости помола кварцевого песка на прочность материала, при этом удельная поверхность заполнителя варьировалась от 3000 до 4000 см²/г, так как именно эта степень помола песка способна обеспечить достаточно высокое качество поверхности искусственного камня.

Табл. 3. Влияние на прочностные характеристики соотношения жидкого стекла и заполнителя при различной тонкости его помола

Соотношение ЖС/заполнитель	Удельная поверхность заполнителя см ² /г	Прочность на сжатие/изгиб, МПа	
		7 сут.	14 сут.
1/2 способ формования-вибролитье	3000	22,0 / 5,8	23,3 / 6,5
	3500	29,3 / 5,4	28,8 / 6,0
	4000	18,9 / 5,4	25,7 / 5,82
1/3 способ формования-вибролитье	3000	11,7 / 6,6	20,1 / 7,1
	3500	11,5 / 5,4	19,8 / 5,7
	4000	14,2 / 6,2	26,7 / 6,6
1/4 способ формования-трамбование)	3000	19,6 / 7,2	32,0 / 8,2
	3500	16,0 / 7,0	28,6 / 7,6
	4000	15,7 / 6,4	21,8 / 6,7

Анализ экспериментальных данных показывает, что увеличение тонкости помола заполнителя, до удельной поверхности зерен уровня около 4000 см²/г, приводит к снижению прочностных характеристик композита. Это явление, вероятно, можно объяснить тем, что для полной цементации поверхностей частиц заполнителя с большей удельной поверхностью и их эффективного адгезионного взаимодействия с жидкостекольным связующим, необходимо большее количество жидкого стекла. Недостаточное покрытие вяжущим зерен заполнителя снижает общую прочность формируемого искусственного камня и ухудшает формовочные свойства.

Следовательно, рациональным подходом представляется применение достаточно высокодисперсных фракций кварцевого песка наряду с оптимальным количеством жидкого стекла, зависящим от величины удельной поверхности наполнителя. Подобная стратегия обеспечит достижение максимальных прочностных свойств композитного материала.

Важной особенностью разработанного состава материала является его способность к пигментному окрашиванию благодаря белому цвету как

связующего (ксерогель аморфной кремневой кислоты), так и заполнителя (кварцевый песок), что обеспечивает получение «чистых» цветов и оттенков.

В различные вяжущие составы начиная от классических бетонных, до декоративных строительных, не рекомендуется введение пигмента в количестве более 5% от основной массы композита [4-5]. Поэтому, в качестве демонстрации возможности данной жидкостекольной композиции окрашиваться в самые разнообразные цвета были созданы образцы монохромного окрашивания материала (рис.1).

Исходя из проведенного анализа экспериментальных данных, был разработан состав массы для искусственного камня на основе объемно отвержденного калиевого жидкого стекла, обладающий хорошими прочностными и эстетическими характеристиками. Оптимальный состав включает калиевое жидкое стекло и кварцевый песок в соотношении 1:2, 15% отвердителя от массы жидкого стекла и заполнитель с удельной поверхностью 3000 см²/г, а также пигменты, добавленные в количестве, необходимом для придания требуемого цвета материалу.



Рис.1. Образцы монохромного окрашивания жидкостекляной композиции. Содержание пигмента составляет 1% от общего веса смеси. Соотношение жидкого стекла к заполнителю — 1:2. Удельная поверхность заполнителя 3000см²/г. Образцы сверху вниз и слева на право: Эталон, SPC-615, SPC-023, SPC-501, SPC-231, SPC-105, SPC-426, SPC-134, SPC-003, SPC-416, SPC-158, SPC-140

Разработанный материал может найти применение в производстве декоративных элементов отделки интерьера, столешниц, подоконников, элементов мебели и других изделий, где требуется сочетание прочности, долговечности и высоких эстетических качеств.

Список литературы

1. Григорьев, П. Н. Растворимое стекло / П. Н. Григорьев, М. А. Матвеев — Москва; Ленинград: Гизлегпром, 1938. — 368 с.
2. Корнеев, В. И. Жидкое и растворимое стекло / В. И. Корнеев, В. В. Данилов. - СПб.: Стройиздат СПб., 1996. — 214 с.
3. Корнеев, В.И. Производство и применение растворимого стекла. Жидкое стекло: монография / В.И. Корнеев, В.В. Данилов. Л.: Стройиздат. Ленингр. отд-ние, 1991. 176 с.
4. Носков А.С., Руднов В.С., Беляков В.А. Влияние железооксидных пигментов на физико-механические свойства бетона // Академический вестник УралНИИпроект РААСН. — 2013. — № 2. — С. 82–85.
5. Касгорных Л. И. и др. Д обавки в бетоны и строительны е растворы. М., 2005.

УДК 666.7-1

Поскотинова А.М., Вершинин Д.И., Иконников К. И., Галганова А.Л., Родимов О. И., Сизова А.С.

Влияние замораживания, способа сушки на структуру и свойства крупноформатных оксидных огнеупоров повышенной плотности

Поскотинова Анастасия Михайловна – обучающаяся 1-го курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; poskotinovaceram@mail.ru.

Вершинин Дмитрий Игоревич – к.т.н., доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Иконников Константин Игоревич – к.т.н., начальник исследовательского центра специальной керамики;

Галганова Анна Львовна – заместитель начальника исследовательского центра специальной керамики;

Родимов Олег Игоревич – научный сотрудник исследовательского центра специальной керамики;

Сизова Анастасия Сергеевна – к.т.н., старший научный сотрудник исследовательского центра специальной керамики;

ООО «Научно-технический центр «Бакор», г. Москва, г. Щербинка, 108851, ул. Южная, дом 17.

В статье на примере корундовых материалов рассмотрена возможность оптимизации технологии созревания для крупноформатных оксидных огнеупоров повышенной плотности путем введения стадии замораживания после формования. Проведена оценка влияния параметров бетонной массы и процесса заморозки на структурные и физико-механические свойства получаемых огнеупорных материалов. Установлено, что введение стадии замораживания позволяет получать изделия с большей кажущейся плотностью и меньшей открытой пористостью в сравнении с огнеупорами, изготовленными без заморозки. Оптимальным режимом следует считать быстрое замораживание с последующей конвективной сушкой. Кроме того, описываемый процесс позволяет повысить оборачиваемость форм и, как следствие, производительность технологического процесса.

Ключевые слова: технология созревания, корундовые огнеупоры, замораживание суспензий.

The effect of freezing on the structure and properties of large-format high-density oxide refractories

Poskotinova A. M.¹, Vershinin D. I.¹, Ikonnikov K.I.², Galganova A. L.², Rodimov O.I.², Sizova A.S.²

¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² Bakor Scientific and Technical Center LLC, Shcherbinka, Moscow, Russian Federation

The article considers the possibility of optimizing the compression technology for large-format oxide refractories of increased density by introducing a freezing stage after molding using the example of corundum materials. The influence of the parameters of the concrete mass and the freezing process on the structural and physico-mechanical properties of the resulting refractory materials is estimated. It has been established that the introduction of the freezing stage makes it possible to obtain products with a higher apparent density and lower open porosity in comparison with refractories manufactured without freezing. The optimal regime should be considered rapid freezing followed by convective drying. In addition, the described process makes it possible to increase the turnover of forms and, as a result, the productivity of the technological process.

Keywords: co-sintering technology, corundum refractories, freeze casting.

Введение

Получение крупноформатных оксидных огнеупоров повышенной плотности (КООП), используемых для футеровки высокотемпературных установок в стекловаренной промышленности, производстве базальтового и минерального волокна перспективно с применением технологии созревания [1]. При этом важно получать изделия с минимальным значением открытой пористости, что обусловливается стремлением уменьшить площадь поверхности огнеупора, взаимодействующей с расплавом. Технология созревания предполагает приготовление тиксотропной бесцементной бетонной массы, в состав которой входят недоспеченные зерна наполнителя и шликер того же состава [1]. Полуфабрикат получают вибрационным формованием. Однако в указанной технологии стадия сушки в форме требует значительного времени и энергетических затрат. С целью повышения оборачиваемости форм, производительности

процесса, а также избавления от проблем, связанных с выгоранием связующего, предлагается ввести в технологический процесс стадию замораживания полуфабриката после формования.

В общем случае, технология замораживания суспензий с фиксацией их формы называется Freeze casting [2]. Согласно литературным данным [2-7], в большей степени на формируемую структуру влияют следующие факторы: скорость замораживания и температурный градиент, концентрация твердых частиц в суспензии и их размер.

Кристаллы растворителя (среды) при замораживании формируют различные фронты. Скорость распространения и вид фронта зависят от скорости замораживания. В то время как направление роста кристаллов растворителя определяется температурным градиентом [4-7].

Существует два принципиальных варианта взаимодействия фронта затвердевания с частицей. Она либо выталкивается фронтом, либо поглощается

им. В случае, когда скорость распространения фронта сильно меньше критической, фронт стабилен и имеет плоскую морфологию. Если фронт затвердевания распространяется с промежуточной скоростью, частицы могут перемещаться на большие расстояния, кристаллы растворителя растут, формируя пластинчатые или дендритные структуры, зажимая частицы в междендритном пространстве. Если скорость фронта заморозки больше критической, то они не выталкиваются перед фронтом, а захватываются им. В результате образуется изотропная структура, состоящая из равномерно распределенных частиц [3, 5-7]. В общем случае, с увеличением скорости замораживания плотность заготовок увеличивается [3].

Увеличение концентрации твердых частиц в суспензии уменьшает склонность частиц к сегрегации перед растущими кристаллами льда. Вместо перемещения частицы захватываются растущим кристаллом, что способствует образованию микропористой структуры [2-3].

Мелкие частицы служат центрами зародышеобразования, способствуя формированию более мелкой пористости [4-7]. Крупные частицы, напротив, снижают критическую скорость распространения фронта и способствуют образованию крупных пор [2].

Описанные принципы могут быть спроектированы на технологию соспекания для получения КООПП. Соответственно, цель работы – на примере корундового материала установить влияние параметров процесса заморозки на структуру и свойства получаемого огнеупорного изделия.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов для приготовления водной суспензии и зерен заполнителя в работе использованы глинозем Смалокс А БМ (ТУ 14-194-283-07). Размер частиц 1-5 мкм. В шликер вводили спекающую добавку – диоксид титана марки R-996 в количестве 1 мас. %. Для регулирования реологических свойств суспензии вводили разжижающую добавку на основе поликарбоксилатного эфира Кратасол FC.

Получение огнеупорного материала проводили по технологии, описанной в работе [1]. Зерна и шликер смешивали в необходимых соотношениях в смесителе интенсивного действия. Полуфабрикат получали формованием бетонной массы на вибростоле. Частота вибрации 60 Гц, время формования – 10 мин, до удаления видимых пузырей воздуха на поверхности. Материал оснастки – пластик, форма – кубическая с длиной ребра 5 см.

Так как концентрация твердых частиц влияет на свойства изделий [2-3] после заморозки исследовали влияние влажности бетонной массы на структурные характеристики получаемых огнеупоров. Для этого готовили шликер с относительной влажностью от 22 до 25 %, с шагом 0,5 %, проводили формование и замораживание в морозильной камере при температуре -40 °C в течение 60 мин, с последующей сушкой на воздухе до постоянной массы. Открытую

пористость P_o и кажущуюся плотность $\rho_{\text{каж}}$ измеряли методом гидростатического взвешивания. Зависимости структурных характеристик от влажности массы представлены на рисунке 1.

Проанализировав полученные зависимости, оптимальной влажностью следует считать значение 23 %. При меньшей влажности, масса не обладает необходимой текучестью при выбранных условиях формования, при большей – происходит расслоение массы, что приводит к уменьшению плотности упаковки частиц и, соответственно, увеличению открытой пористости и уменьшению кажущейся плотности изделия.

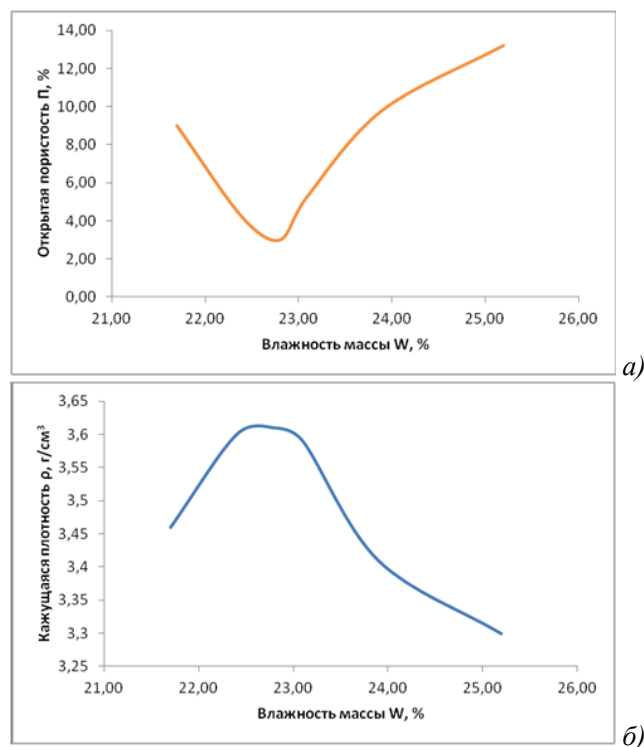


Рис. 1. Зависимость а) открытой пористости, б) кажущейся плотности от влажности бетонной массы

Кроме того, с увеличением содержания воды, критическая скорость распространения фронта заморозки падает, частицы не захватываются фронтом, а выталкиваются перед ним, образуя дендритные структуры и приводя к появлению открытой пористости на месте кристаллов льда после разморозки.

Дальнейшее проведение эксперимента строилось на сравнении результатов, полученных при использовании различных вариантов набора технологических операций в пределах от формования до обжига:

1. Естественная сушка на воздухе;
2. Конвективная сушка в сушильном шкафу;
3. Замораживание в морозильной камере с последующей сушкой на воздухе;
4. Замораживание в морозильной камере с последующей конвективной сушкой.

Влажность массы составила 23 %. Температура в сушильном шкафу 110 °C, в морозильной камере -40 °C. Время замораживания - 60 мин.

5. Сублимационная сушка образцов подразумевает наличие замораживания, так как сублимация воды происходит из твердой в газообразную фазу. Время замораживания заготовки составило 170 минут при температуре - 40 °С, время сублимации - 150 минут при той же температуре.

В дальнейшем обжиг образцов проводили в камерной печи при 1600 °С по следующему режиму: скорость нагрева – 0,5 град/мин, выдержка – 30 часов.

В завершении измеряли физико-механические свойства полученных образцов. Кроме того, проводили исследования структуры образцов с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). По результатам, выбирали оптимальный вариант из представленных выше.

Результаты измерения структурных характеристик и физико-механических свойств, в зависимости от варианта набора технологических операций (ТО) представлены в таблице 1.

Таблица 1. Сравнение структурных и физико-механических свойств полуфабрикатов и изделий, полученных при различных вариантах набора ТО

Вариант набора ТО	По, % до обжига	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³ до обжига	По, % после обжига	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³ после обжига	$\sigma_{\text{сж}}$, МПа	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа	$\Delta l/l$, %
1	30,3	2,64	3,9	3,61	>320	93,5±3,8	10,8
2	31,0	2,63	4,7	3,61	>320	86,2±2,	10,4
3	32,9	2,59	3,8	3,61	320±4	77,5±1,5	11,1
4	33,2	2,60	3,1	3,63	317±2	71,7±1,6	11,2
5	39,2	2,31	7,6	3,47	280±6	-	8,3

Исходя из полученных данных, неудовлетворительные характеристики имеет образец, в набор ТО которого входит сублимационная сушка. В этом случае нет воздушной усадки, так как растворитель удаляется путем сублимации из твердофазного состояния, и отсутствуют капиллярные силы, которые бы стягивали частицы. В результате, на месте затвердевшего растворителя остается открытая пористость, которая не может быть удалена в ходе обжига. В дальнейшее сравнение вариант № 5 не включали.

Остальные варианты позволяют получать заготовки с близкими значениями структурных характеристик до и после обжига – открытая пористость около 32 и 4 % соответственно, а кажущаяся плотность 2,61 и 3,61 г/см³ соответственно. Однако физико – механические свойства у образцов, не прошедших замораживания выше, что можно объяснить отсутствием напряжений, вызванных ростом кристаллов льда и расширением воды при фазовом переходе. Однако прочность образцов с замораживанием имеет удовлетворительные значения.

Фотографии микроструктуры образцов до и после обжига представлены на рисунке 2.

Полуфабрикаты, не подвергшиеся замораживанию, до обжига имеют равномерную структуру с плотной упаковкой частиц (рис. 2, а, в). После обжига образуется плотная структура с размером кристаллов от 5 до 30 мкм, со сглаженными округлыми границами в случае естественной сушки (рис. 2, б) и до 50 мкм с более угловатыми границами при конвективной сушке (рис. 2, г).

В отличие от образцов, высушенных без замораживания, заготовки после заморозки имеют структуру с направленным расположением частиц, вероятно, ориентированных по направлению фронта распространения льда (рис. 2, д, ж). Причем при размораживании и медленном режиме сушки (естественная) образуются крупные поры диаметром

до 30 мкм (рис.2, д), возникающие в процессе диффузии воды к поверхности образца и перераспределения частиц. В 4 варианте, при более интенсивном испарении воды (большой градиент температур), образуется равномерная изотропная структура с мелкими порами (рис. 2, ж). В процессе обжига образцов происходит активная рекристаллизация, более ярко выраженная для вариантов 2 и 3 (рис. 2, г, е). Формируется межкристаллическая и внутрикристаллическая пористость сферической формы.

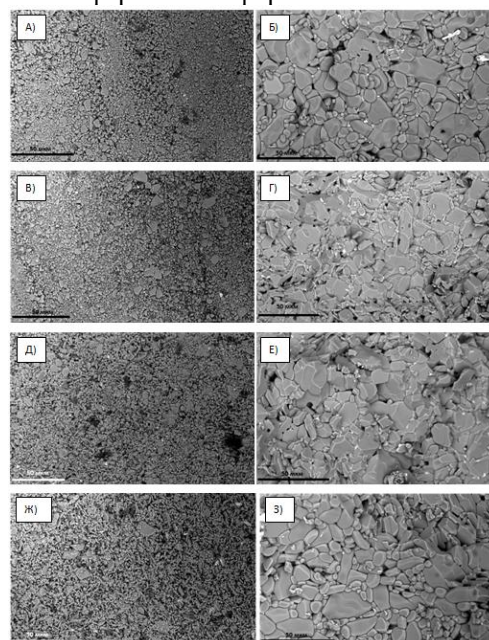


Рис.2. Микроструктура образцов, полученных по 1 варианту набора технологических операций а) до обжига, б) после обжига; по 2 варианту – в) до обжига, г) после обжига; по 3 варианту – д) до обжига, е) после обжига; по 4 варианту – ж) до обжига, з) после обжига.

Образцы, полученные разными вариантами набора технологических операций, не имеют явных принципиальных различий в структуре. Поэтому

стоит обратить внимание на производительность каждого из вариантов. Для этого проведено сравнение времени использования формовочной оснастки и

времени, которое занимает весь процесс от формования до обжига (таблица 2).

Таблица 2. Сравнение производительности процессов различных вариантов наборов ТО

Вариант набора ТО	1	2	3	4	5
Время использования формы, ч	>24	10	2	2	6
Время технологического процесса, ч	>24	10	>24	6	>24

После анализа результатов таблиц 1 и 2, а также рисунка 2 можно сделать вывод, что при использовании замораживания получается более плотная структура. Вероятно, так как при фазовом переходе воды происходит увеличение объема на 10 % [8], оболочка из дисперсной фракции вокруг зерна уплотняется, что приводит к общему уплотнению. Наиболее оптимальным вариантом набора

технологических операций является № 4, так как имеет лучшие свойства при наибольшей производительности.

Чтобы оценить влияние скорости замораживания и температурного градиента на свойства получаемых огнеупоров, охлаждение полуфабрикатов проводили по режимам, представленным в таблице 3.

Таблица 3. Режимы замораживания полуфабрикатов

Условия охлаждения	Температура замораживания, °C	Время замораживания/выдержки, мин	П _о , %	ρ _{каж} , г/см ³	σ _{сж} , МПа
Резко	-10	60	Не замерз		
Резко	-20	60	5,3	3,52	316
Резко	-40	60	3,1	3,61	319
Постепенно	От 25 до -40	120/30	5,3	3,57	320

Сушку полуфабрикатов после заморозки проводили согласно оптимальному варианту ТО № 4. Образцы обжигали по указанному ранее режиму и определяли их физико-механические свойства. Исходя из полученных результатов, оптимально резко замораживать до -40 °C. Чем больше температурный градиент, тем выше скорость распространения фронта замораживания [3, 5-7]. И частицы не выталкиваются перед фронтом, а поглощаются им. Следовательно, образуется более равномерная мелкопористая структура, что приводит к лучшему спеканию материала.

Заключение

В ходе проведения работы подобрана оптимальная влажность бетонной массы, ограничивающая рост дендритов льда и составившая 23 %.

Установлено, что заморозка оказывает положительное влияние на структурные характеристики получаемых материалов, способствует повышению обрабатываемости форм и увеличению производительности технологического процесса. Однако значения прочности изделий падают из-за напряжений, возникающих в материале вследствие увеличения объема воды при фазовом переходе из жидкого состояния в твердое. Тем не менее падение незначительно и допустимо.

Образцы, подвергающиеся после формования резкому замораживанию при температуре -40°C с выдержкой 60 минут и последующей конвективной сушкой обладают наилучшими структурными характеристиками и обеспечивают наивысшую производительность процесса, в сравнении с представленными вариантами.

Список литературы

1. Поскотинова А.М. Красный Б.Л., Иконников К.И., Галганова А.Л., Вершинин Д.И. и др. Получение крупноформатных корундовых огнеупоров повышенной плотности с использованием виброформования и технологии созревания / Новые огнеупоры. - 2024. - № 9. - С. 29-35.
2. Santos, L.N.R.M. Freeze-casting applied to ceramic materials: a short review of the influence of processing parameters / Ceramica. - 2021. - P. 1-13.
3. Maxwell, W.A. Preliminary investigation of the 'freeze-casting' method for forming refractory powders/ National Advisory Committee for Aeronautics. Washington, DC: NASA. - 1954. - 20 p.
4. Fukushima, M. Effect of Processing Parameters on Microstructure and Properties of Porous Ceramics Fabricated by Freeze-Casting Method / Adv. Eng. Mater. - 2014. - vol. 16. - № 6. - p. 607 - 615.
5. Fukushima, M. Microstructural Characterization and Mechanical Properties of Porous Ceramics Fabricated by Freeze-Casting Method Using Zirconia Slurry / J. Am. Ceram. Soc. - 2018. - vol. 101. - № 8. - p. 3266 - 3274.
6. Fukushima, M. Fabrication of Porous Ceramics by Freeze-Casting Method Using Alumina Suspension with Various Solid Loadings / J. Eur. Ceram. Soc. - 2010. - vol. 30. - № 14. - p. 2889 - 2897.
7. Fukushima, M. Strengthening Mechanism of Porous Ceramics Fabricated by Freeze-Casting Method / J. Mater. Res. - 2017. - vol. 32. - № 17. - p. 3286 - 3294.
8. Морозов Е.М. Механика и физика льда / Е. М. Морозов, под редакцией Р.В. Гольштейна / Отд-ние механики и процессов управления, Инт пробл. Механики. - Москва. - 1983. - 169 с.

УДК 666.7-1

Пухова П.П., Алферов Д.Л., Липатьев А.С., Спицына Ю.В., Сигаев В.Н.

Исследование возможности аддитивного формования листового стекла на основе полимерных композитов

Пухова Полина Павловна — студент группы Н-42; puhova.p.p@gmail.com

Алферов Дмитрий Леонидович — студент группы МН-12;

Липатьев Алексей Сергеевич — к.х.н., доцент кафедры ХТСиС;

Спицына Юлиана Витальевна — студент группы МН-22;

Сигаев Владимир Николаевич — д.х.н., профессор кафедры ХТСиС;

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9;

Аддитивное формование оксидных стекол с использованием полимерных композитов является перспективным методом создания микрофлюидных устройств. В данной работе предложен метод аддитивного формования листового стекла, который включает три этапа: 1) приготовление композитного материала на основе натриевокальциевосиликатного стекла (60 об.%) и фотополимеризуемой матрицы (HEMA/TGM-3/POE), 2) 3D-печать образцов методом стереолитографии (μ SLA), 3) термическая обработка (выгонку полимера и спекание). Показана возможность композитного подхода к получению прозрачных образцов стекла в зависимости от дисперсности частиц стекла, режимов выгонки полимерной матрицы, параметров спекания. Монолитные, прозрачные образцы при сохранении их геометрии получены по следующим режимам: выгонка – 0,5 К/мин, 500°C, 168 ч, спекание – 1000°C, нагрев 3°C/мин, охлаждение 5°C/мин, выдержка 3 ч.

Ключевые слова: листовое стекло, аддитивные технологии, полимерные композиты, стереолитография, микрофлюидика.

Development of additive molding technique for sheet glass based on polymer composites

Pukhova P.P., Alferov D.L., Lipatiev A.S., Spitsyna Yu.V., Sigaev V.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Additive moulding of oxide glasses using polymer composites is a promising method for creating microfluidic devices. In this paper, a method of additive moulding of sheet glass is proposed, which includes three steps: 1) preparation of composite material based on sodium-vocalcium silicate glass (60 vol.%) and photopolymerisable matrix (HEMA/TGM-3/POE), 2) 3D printing of samples by stereolithography (MSLA), 3) thermal processing (polymer evaporation and sintering). The possibility of composite approach to obtain transparent glass samples depending on the dispersity of glass particles, polymer matrix burning modes, sintering parameters is shown. Monolithic, transparent samples with preservation of their geometry were obtained under the following regimes: burnout – 0,5 K/min, 500°C, 168 h, sintering – 1000°C, heating 3°C/min, cooling 5°C/min, holding 3 h.

Keywords: sheet glass, additive technologies, polymer composites, stereolithography, microfluidics.

Введение

Листовое натриевокальциевосиликатное стекло представляет интерес для микрофлюидики, поскольку его свойства (оптическая прозрачность в видимом диапазоне, химическая инертность, устойчивость к механическим повреждениям, высокий модуль упругости, область рабочих температур) существенно превосходят аналогичные характеристики полимерных материалов.

Несмотря на указанные преимущества, традиционные методы обработки стекла, включая механическое сверление и лазерную абляцию, сталкиваются с ограничениями при создании сложных микроструктур из-за хрупкости и низкой термостойкости материала. Аддитивные технологии, успешно реализованные для кварцевого стекла в проекте Glassomer [1], требуют значительной адаптации для промышленных составов многокомпонентных стекол с пониженной температурой стеклования. Цель настоящей работы заключается в разработке комплексного композитного подхода для реализации формования листового стекла, охватывающего синтез композита, стереолитографическую печать, выжигание полимера

и термическое спекание с сохранением заданной геометрии изделия.

Микрофлюидика, возникшая в девяностых годах прошлого века в процессе развития микроэлектромеханических систем (МЭМС), специализируется на управлении жидкостями в каналах микрометрового масштаба (порядка 100 нм – 1 мм) [2]. Эта технология критически важна для применений в медицине (экспресс-диагностика, имплантируемые сенсоры) [3], биотехнологиях (микробиореакторы, синтез лекарств) [4], экологическом мониторинге и в пищевой промышленности [5]. Основная задача при создании микрофлюидных устройств — выбор материала, сочетающего химическую стойкость, оптическую прозрачность и стабильность геометрии.

Полимеры (ПДМС, ПММА) доминируют в микрофлюидике из-за простоты обработки, но имеют фундаментальные ограничения: деградируют под действием УФ-излучения, деформируются при температурах выше 150–350°C, а их низкая химическая стойкость сужает круг совместимых реагентов [6,7]. Стекло лишено этих недостатков — оно химически инертно, сохраняет стабильность при

нагреве до 550°C (в случае листового стекла), обладает прозрачностью не менее 90% в видимой области спектра и хорошей механической прочностью. Однако традиционные методы обработки стекла (сверление, лазерная абляция, прецизионное формование PGM) либо создают сколы и микротрещины, либо требуют дорогостоящего оборудования и не подходят для создания сложных 3D-структур.

Прорывом в данном направлении стала технология Glassomer (Kotz F. et al., 2018) [1], адаптирующая аддитивные методы для стекла: наночастицы SiO₂ диспергируются в фотополимерной матрице, после печати методом стереолитографии (SLA) полимер выжигается, а нанопорошок спекается в монолитное кварцевое стекло. В применении к многокомпонентным стеклам данная технология требует адаптации температурного режима спекания, и выгонки полимера. Она не применялась ранее к промышленным натриевокальциевосиликатным стеклам, характеризующимся более чем в два раза низким значением температуры стеклования T_g (550°C) по сравнению с кварцевым стеклом. Поэтому адаптация композитного подхода для промышленных составов стекол стала ключевой задачей данной работы.

Особенности получения стеклянной композиции

В рамках исследования разработан стеклокомпозит для аддитивного формования листового стекла, в котором микроразмерные частицы промышленного листового стекла (диапазон 0,5 – 1 мкм, Рис. 1) диспергируются в жидкой полимерной матрице. После радикальной полимеризации под действием УФ излучения полученный материал проходит двухэтапную термическую обработку: сначала полное удаление полимерной матрицы, затем спекание в монолитное прозрачное стекло. Ключевым условием успеха стала разработка композиции, отвечающей ряду критических требований.

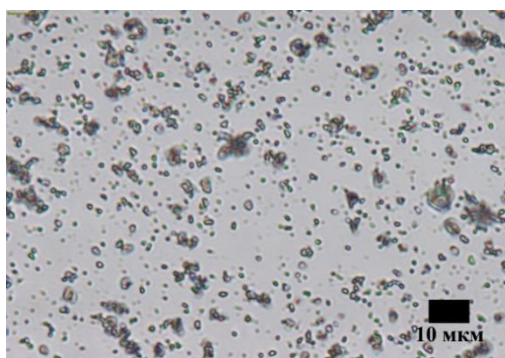


Рисунок 1 – Фотография микроструктуры порошка

Во-первых, для обеспечения эффективного спекания необходимы малые (субмикронные) размеры частиц стекла, обладающие высокой поверхностной активностью. Хотя технологические ограничения позволили достичь лишь микронного

диапазона, этот недостаток компенсирован трехступенчатой модификацией подхода к аддитивному формованию стекла: ультразвуковая обработка разрушила агломераты, стеариновая кислота снизила поверхностную энергию частиц, а добавка нанопорошка SiO₂ (Aerosil OX50) усилила адгезию через образование водородных связей между силанольными группами (-Si-OH) и функциональными участками полимера, одновременно повысив плотность упаковки. Этот комплекс мер позволил приблизить свойства композита к характеристикам систем на основе нанопорошков стекла.

Во-вторых, состав связующей матрицы тщательно оптимизирован: мономер НЕМА с концевыми гидроксильными группами формирует основу, диметакриловый эфир триэтиленгликоля (TGM-3) выступает сшивающим агентом, увеличивающим механическую прочность и снижающим усадку при полимеризации, а высококипящий феноксиэтанол (РОЕ) играет ключевую роль в формировании транспортных пор. Гидроксильные группы РОЕ создают сольватный слой вокруг частиц, а его низкое давление пара предотвращает преждевременное испарение. При последующем нагреве до 270°C РОЕ испаряется первым, образуя систему каналов для выхода продуктов разложения полимера, что сохраняет целостность структуры до стадии спекания.

Это позволило создать стабильный композит, пригодный для точного формования образца методом стереолитографии и последующего его преобразования в прозрачное стекло.

Удаление полимерной матрицы

Первоначально режим удаления основывался на технологии Ф. Коца [1] для кварцевого стекла: медленный нагрев (0,3-0,5 К/мин) с выдержками 1-3 ч. Однако для листового стекла с более низкой температурой стеклования (500-600°C) этот подход оказался неэффективен (образовывались закрытые поры, препятствующие окислению углеродистых остатков). Выдержка при 500°C в течение 3 ч не помогла полностью удалить полимер, а попытки увеличения времени от 6 до 72 ч также не решали проблему, которая была преодолена в результате длительной выдержки при 500°C в течение 168 ч. Этот режим, разработанный с учетом специфики полимерной матрицы (НЕМА/TGM-3/РОЕ), включал четыре этапа: предварительную сушку при 110°C (3 ч) для удаления влаги, испарение РОЕ при 270°C (3 ч), разложение НЕМА при 300°C (3 ч) и финальное окисление углерода при 500°C. Скорость нагрева строго контролировалась (0,5 К/мин), что предотвращало вспучивание и растрескивание образца. Увеличение времени выдержки в 56 раз относительно исходной методики позволяло удалить практически все органическое связующее без деформации образца.

Спекание композита

Первоначальные эксперименты в диапазоне 680-800°C показали, что образцы оставались мутными и

хрупкими (Рис. 2а-в). Повышение температуры выше 800°C вызывало деформацию образцов под собственным весом из-за низкой вязкости стекломассы. Решением стало введение 10% нанопорошка SiO₂ (Aerosil OX50), повысившего вязкость и сдвинувшего оптимальный диапазон спекания до 900-1000°C (Рис. 2г-е).

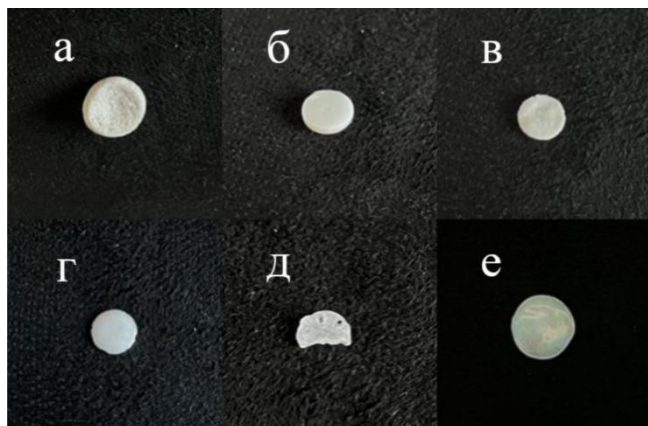


Рисунок 2 – Образцы стекла, полученные спеканием при: а) 720°C, 15°C/мин, 2ч; б) 740°C, 3°C/мин, 2ч; в) 760°C, 3°C/мин, 6ч; г) 900°C, 3°C/мин, 3ч; д) 950°C, 3°C/мин, 3ч; е) 975°C, 3°C/мин, 3ч

Влияние на получение монолитного прозрачного образца также оказали скорости термического воздействия:

- При нагреве со скоростью более 7°C/мин наблюдалось вспучивание по причине недостаточного выхода газов (Рис. 2а), тогда как при скорости 3°C/мин обеспечивалось равномерное уплотнение (Рис. 2б).

- Выдержка в течение менее 3 ч оставляла образцы мутными (Рис. 2а, б), а свыше 5 ч наблюдалась кристаллизация образца с потерей прозрачности (Рис. 2в).

- Охлаждение со скоростью более 10°C/мин вызывало растрескивание, а при 5°C/мин сохраняло целостность образца.

Оптимальные параметры (1000°C, 3 ч, нагрев/охлаждение 3/5°C/мин) с добавкой нанопорошка SiO₂ позволили получить монолитные прозрачные образцы (Рис. 3) с сохранением геометрии. Однако, на данном этапе не удалось минимизировать образование мелких пузырей в объеме образца, что требует дополнительного уточнения режимов синтеза.



Рисунок 3 – Образец стекла, полученный при спекании по режиму 1000°C, 3°C/мин, 3ч

Выводы

1. Предложена методика аддитивного формования промышленного натриевокальциевосиликатного стекла, основанная на стереолитографии. Разработан композит с наполненностью 60 об.% микрочастицами листового стекла (средний размер 1 мкм) в матрице из НЕМА, TGM-3 и РОЕ, модифицированный стеариновой кислотой для подавления агломерации и нано-SiO₂ (Aerosil OX50) для повышения плотности упаковки. Композит успешно формовался методом стереолитографии с точным воспроизведением заданной геометрии.

2. Экспериментально установлены режимы термообработки: выгорание полимера проводилось при медленном нагреве (0,5 К/мин) с длительной выдержкой 168 ч при 500°C, что позволило удалить углеродный остаток без образования закрытых пор. Этап спекания оптимизирован при 1000°C с нагревом 3°C/мин, выдержкой 3 ч и охлаждением со скоростью 5°C/мин, причем добавка SiO₂ предотвращала кристаллизацию и деформацию, обеспечив получение монолитных прозрачных образцов с сохранением исходной геометрии.

3. Данная работа представляет первый успешный пример аддитивного изготовления изделий из многокомпонентного стекла методом стереолитографии с последующим спеканием до прозрачного состояния. Сохранение сложной конфигурации на всех этапах подтверждает возможность адаптации методики к другим типам технических стекол для создания микрофлюидных систем с каналами сложной формы.

Список литературы

1. Kotz F. et al. Glassomer—processing fused silica glass like a polymer /Advanced Materials. – 2018. – Т. 30. – №. 22. – С. 1707100.
2. Patrick Tabeling, Introduction to Microfluidics / Patrick Tabeling — Second edition. — New York: Oxford University Press 198 Madison Avenue, 2023 — 465 с.
3. М.Л. Занавескин, А.А. Миронова, А.М. Попов Микрофлюидика и ее перспективы в медицине / М.Л. Занавескин, А.А. Миронова, А.М. Попов / Молекулярная медицина. — 2012. — № 5
4. Aryal P. et al. Microfluidics in environmental analysis: advancements, challenges, and future prospects for rapid and efficient monitoring /Lab on a Chip. – 2024. – Т. 24. – №. 5. – С. 1175-1206.
5. Kasputis T. et al. Ensuring food safety: Microfluidic-based approaches for the detection of food contaminants /Analytical Science Advances. – 2024. – Т. 5. – №. 5-6. – С. e2400003.
6. Zhou J., Ellis A. V., Voelcker N. H. Recent developments in PDMS surface modification for microfluidic devices /Electrophoresis. – 2010. – Т. 31. – №. 1. – С. 2-16.
7. Wan A. M. D., Devadas D., Young E. W. K. Recycled polymethylmethacrylate (PMMA) microfluidic devices /Sensors and Actuators B: Chemical. – 2017. – Т. 253. – С. 738-744

УДК: 666.965

Рыжик Д.М., Сивков С.П.

Оптимизация параметров обработки вяжущих материалов карбонатного твердения

Рыжик Денис Михайлович, магистр 1 года обучения, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9, ryzhik.den@yandex.ru

Сивков Сергей Павлович, к.т.н., доцент, профессор РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

С использованием метода математического планирования эксперимента определены оптимальные параметры обработки изделий из вяжущего материала карбонатного твердения: давление углекислого газа, температура и длительность обработки. Рассчитаны коэффициенты уравнения регрессии, выполнена оценка его адекватности.

Ключевые слова: цементы, карбонизация, планирование эксперимента

Optimization of processing parameters of carbonate hardening binders

Ryzhik D.M., Master's student, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, RF,

Sivkov S.P. professor, D. I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, RF

Using the method of mathematical planning of experiments, the optimal processing parameters of products made from carbonate-hardened binder were determined: carbon dioxide pressure, temperature, and processing time. The coefficients of the regression equation are calculated and its adequacy is assessed.

Keywords: cements, carbonation, experiment planning

Введение

Производство современных строительных материалов требует высоких материальных и энергетических затрат. При их производстве в атмосферу выбрасывается значительное количество одного из основных видов парниковых газов – диоксида углерода CO_2 .

Разработка новых, экологически более чистых видов строительных материалов является важной научно-технической проблемой. Одним из таких видов строительных материалов являются вяжущие материалы карбонатного твердения.

Вяжущие материалы карбонатного твердения затвердевают в результате образования и сращения мельчайших кристаллов кальцита CaCO_3 [1]. Кальцит образуется в результате воздействия углекислого газа на оксид, гидроксид кальция, силикаты или гидросиликаты кальция различного состава. В присутствии воды диоксид углерода образует угольную кислоту H_2CO_3 , которая, являясь более сильной, вытесняет слабую кремневую кислоту из ее солей, что приводит к образованию микрокристаллов карбоната кальция.

Очевидно, что скорость затвердевания вяжущего карбонатного твердения будет зависеть от скорости образования и общего количества образующихся микрокристаллов CaCO_3 , а именно от скорости превращения исходных материалов в кальцит [2]. В свою очередь, скорость и полнота протекания процесса карбонизации зависят от давления углекислого газа, воздействующего на исходный материал, температуры и длительности обработки [3].

В данной статье рассматривается возможность применения метода математического планирования эксперимента для быстрого поиска оптимальных параметров процесса карбонизации: давления углекислого газа P , температуры T и длительности t углекислотной обработки для получения максимальной прочности вяжущего карбонатного твердения.

Материалы и методы исследования

Вяжущее карбонатного твердения получали путем смешивания 20 масс.% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с заполнителем – мелкодисперсным песком на основе дробленого природного известняка с размером частиц 315 – 1250 мкм.

Полученную смесь увлажняли водой до влажности 6 % и из неё методом прессования формовали цилиндрические образцы диаметром и высотой 1,6 см. Давление прессования составило 10 МПа.

Полученные образцы помещали в герметически закрытый стальной автоклав, позволяющий поддерживать в нем постоянное давление углекислого газа CO_2 при заданной температуре до 100 °С в течение необходимого времени.

При каждом заданном режиме обрабатывали 10 образцов вяжущего карбонатного твердения. После обработки образцы извлекали из автоклава и после кратковременного охлаждения определяли прочность вяжущего при сжатии вдоль оси цилиндра как среднее арифметическое испытаний всех десяти образцов.

Для минимизации количества опытов в работе использовали метод факторного планирования эксперимента, разработанный Ахназаровой С.Л. [4]. В данном методе планирования предполагается что:

- исследуемые факторы, влияющие на свойства химической системы, независимы и могут изменяться независимо друг от друга;
- при изменении исследуемых факторов X_i в заданном интервале функция Y уравнения регрессии изменяется монотонно, без скачков и разрывов.

Комбинируя в каждом эксперименте исследуемые факторы определенным образом в соответствии с матрицей планирования эксперимента, можно получить уравнение регрессии, описывающее зависимость целевого параметра (прочности) от значения каждого фактора и их сочетания.

В качестве независимых экспериментальных факторов были выбраны параметры твердения карбонатного вяжущего: давление углекислого газа в автоклаве, атм., температура в автоклаве, °C и длительность автоклавной обработки, час.

Примерные интервалы изменения факторов были выбраны на основании ранее выполненных экспериментов.

Значения факторов представлены в таблице 1.

Таблица 1 Независимые факторы эксперимента и их значение

Независимые факторы эксперимента	Обозначение	Среднее значение фактора		Нижнее значение фактора		Верхнее значение фактора	
		Условное	Реальное	Условное	Реальное	Условное	Реальное
Давление CO ₂ , P, атм.	X ₁	0	7	-1	4	+1	10
Температура, T, °C	X ₂	0	70	-1	50	+1	90
Время, τ, час.	X ₃	0	6	-1	4	+1	8

Матрица планирования составлена в виде полного факторного эксперимента: при количестве изменяемых факторов k = 3 количество

экспериментов, в которых эти факторы сочетаются различным способом, равно N = 2^k = 2³ = 8.

Таблица 2 Матрица планирования эксперимента

Опыт	Факторы в условных значениях				Факторы в реальном значении			Результат
	X ₀ *	X ₁	X ₂	X ₃	P, атм.	T, °C	τ, час	
1	+1	-1	-1	-1	4	50	4	Y ₁
2	+1	+1	-1	-1	10	50	4	Y ₂
3	+1	-1	+1	-1	4	90	4	Y ₃
4	+1	+1	+1	-1	10	90	4	Y ₄
5	+1	-1	-1	+1	4	50	8	Y ₅
6	+1	+1	-1	+1	10	50	8	Y ₆
7	+1	-1	+1	+1	4	90	8	Y ₇
8	+1	+1	+1	+1	10	90	8	Y ₈

*Примечание: X₀ – фиктивная переменная, всегда равная +1

Общий вид уравнения регрессии для полного факторного эксперимента:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3$$

Экспериментальная часть

Для расчета значений коэффициентов b₁₂, b₁₃, b₂₃ и b₁₂₃ потребуется расширенная матрица

планирования эксперимента (таблица 3). Она также должна содержать условные переменные +1 или -1. Знак перед условными сочетаниями факторов получаем путем умножения знаков соответствующих индивидуальных факторов. Например, в 6 эксперименте значение b₁₂ для сочетания факторов X₁ и X₂ равно: (+1)·X₁·(-1)·X₂ = (-1)·(+1)·X₁X₂ = (-1).

Таблица 3 Расширенная матрица планирования и результаты эксперимента

Опыт	X ₀	X ₁	X ₂	X ₃	X ₁ X ₂	X ₁ X ₃	X ₂ X ₃	X ₁ X ₂ X ₃	Y _i , МПа
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	3,4
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	3,1
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	2,3
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	3,3
5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	2,3
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	2,5
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	2,9
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	2,8

Расчет коэффициентов уравнения регрессии производили по формулам:

$$b_0 = \frac{\sum_{i=1}^8 X_0 \cdot Y_i}{8}$$

$$b_1 = \frac{\sum_{i=1}^8 X_1 \cdot Y_i}{8}$$

$$b_{12} = \frac{\sum_{i=1}^8 X_1 X_2 \cdot Y_i}{8}$$

$$b_{123} = \frac{\sum_{i=1}^8 X_1 X_2 X_3 \cdot Y_i}{8}$$

Так, например при расчете значения коэффициента b₀ получаем:

$$\begin{pmatrix} +1 \\ +1 \\ +1 \\ +1 \\ +1 \\ +1 \\ +1 \\ +1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 3,4 \\ 3,1 \\ 2,3 \\ 3,3 \\ 2,3 \\ 2,5 \\ 2,9 \\ 2,8 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} +3,4 \\ +3,1 \\ +2,3 \\ +3,3 \\ +2,3 \\ +2,5 \\ +2,9 \\ +2,8 \end{pmatrix}$$

Сумма всех значений Y_i в третьей скобке равна 22,48. После деления на 8 получаем, что значение $b_0 = 2,81$.

Аналогичным образом для b_{12} :

$$\begin{pmatrix} +1 \\ -1 \\ -1 \\ +1 \\ +1 \\ -1 \\ -1 \\ +1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 3,4 \\ 3,1 \\ 2,3 \\ 3,3 \\ 2,3 \\ 2,5 \\ 2,9 \\ 2,8 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} +3,4 \\ -3,1 \\ -2,3 \\ +3,3 \\ +2,3 \\ -2,5 \\ -2,9 \\ +2,8 \end{pmatrix}$$

Сумма значений Y_i в третьей скобке равна 1,08. После деления на 8 получаем $b_{12} = 0,13$.

Расчет значений других коэффициентов уравнения регрессии проводили аналогичным образом

Подстановка расчетных значений приводит к следующему общему виду уравнения регрессии:

$$R_{сж} = 2,81 + 0,09_1 X_1 - 0,19 X_3 + 0,13 X_1 X_2 - 0,08_3 X_1 X_3 + 0,21 X_2 X_3 - 0,19 X_1 X_2 X_3$$

Проверку адекватности полученного уравнения регрессии реальным условиям проводили путем выполнения дополнительного эксперимента при среднем значении факторов $X_1 - X_3$: давлении CO_2 7 атм., температуре 70 °C и времени обработки образца 7 часов. Прочность вяжущего карбонатного твердения после такой обработки составила 2,9 МПа при расчетном значении 2,8 МПа. Хорошее совпадение расчетного и экспериментального значения прочности указывает на адекватность уравнения регрессии.

Анализ полученных результатов и выводы

Анализ полученного уравнения регрессии позволяет сделать вывод, что повышение давления углекислого газа относительно среднего значения 7 атм. оказывает положительное влияние на прочность затвердевшего вяжущего, что связано, вероятно, с более высокой степенью карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ CO_2 высокого давления.

Увеличение длительности обработки оказывает негативное действие на прочность образцов. При длительной карбонизации образцов углекислому газу приходится диффундировать сквозь толстый слой CaCO_3 , что замедляет скорость процесса карбонизации.

Температура, при которой осуществляется процесс карбонизации, практически не оказывает влияния на прочность затвердевшего вяжущего.

Максимальное значение прочности образцов в соответствии с полученным уравнением регрессии, достигается при значении $X_1 = +1$, $X_2 = +1$ и $X_3 = -1$ и равно 3,3 МПа. Таким образом, оптимальными параметрами обработки вяжущего карбонатного твердения в заданном интервале значений являются: давление CO_2 10 атм., температура обработки 90 °C и длительности обработки 4 часа.

Список литературы

1. Atakan V., Sahu S., De Cristofaro N., «Solidia Technologies» // World Cement / [Электронный ресурс]: URL: https://assets.ctfassets.net/jv4d7wct8mc0/7wLUGc huXShcHsbFZvOJXM/760d278dac389ab3399ea270f6851da3/IntCement_Review_Feb_2015.PDF (дата обращения: 17.04.2025).
2. Sivkov S.P., Korchunov I.V., Potapova E.N., Dmitrieva E.A., Klimenko N.N. Activity thermodynamics of compounds in carbonation-hydration hardening cements // Glass and Ceramics. - 2023. - Т. 79. № 9-10. С. 371-377.
3. Розенфельд Л.М. Исследования пенокарбоната. Научное сообщение // Труды ЦНИИПС, Вып. 23. - М.: 1955. - 52 с.
4. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Статистические методы планирования и обработки экспериментов [Учеб. пособие]; М-во высш. и сред. спец. образования СССР. Моск. хим.-технол. ин-т им. Д. И. Менделеева. – Москва, 1972. – 152 с.

УДК 543

Сажнев М.П., Харин О.И., Анисимов В.В., Макарова Н.А.

Получение порошка оксида цинка ZnO из глубоких эвтектических растворителей

Сажнев Михаил Павлович – студент группы Н-48; MiSaXa47@yandex.ru

Харин Олег Игоревич – студент группы МН-26; kharinoleg2001@mail.ru

Анисимов Валерий Валериевич – к.т.н., доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров anisimov.v.v@muctr.ru;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

Макарова Наталья Александровна – к.т.н., доцент кафедры Материаловедения и товарной экспертизы

ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»

Россия, Москва, 119071, ул. М. Калужская, дом 1

*В статье рассмотрены свойства порошков оксида цинка, полученных из различных глубоких эвтектических растворителей**Ключевые слова: аналитическая химия, оксид цинка, глубокие эвтектические растворители***Preparation of zinc oxide powder ZnO from deep eutectic solvents**Sazhnev M.P.¹, Kharin O.I.¹, Anisimov V.V.¹, Makarova N.A.²¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russian Federation*The article discusses zinc oxide powders obtained from various deep eutectic solvents.**Keywords: analytical chemistry, zinc oxide, deep eutectic solvents***Введение**

Оксид цинка представляет собой сложный полупроводник, который кристаллизуется в гексагональной структуре вюрцита (P6₃mc) [1]. Он характеризуется широкой запрещенной зоной 3,3 эВ, лежащей в ближнем УФ-диапазоне, высокой энергией связи экситона 60 мэВ при комнатной температуре [2 - 5] и естественной электропроводностью n - типа [6]. Оксид цинка широко применяется в электротехнике, производстве лакокрасочных материалов и сорбентов для улавливания газов, таких как SO₂ и H₂S, а также при глазуровании керамики. Наночастицы ZnO оказывают антибактериальное и противовоспалительное действие, применяются в создании композитов в биоинженерии. На сегодняшний день также актуальна разработка терморегулирующих покрытий, прозрачных проводящих оксидов и изделий варисторной керамики.

В контексте синтеза оксида цинка глубокие эвтектические растворители (с англ. deep eutectic solvents, DES) представляют особый интерес благодаря их способности обеспечивать контролируемое осаждение металлов и формирование наноструктурированных оксидов с заданными свойствами. Глубокие эвтектические растворители (ГЭР) представляют собой системы, образованные из эвтектической смеси кислот Льюиса/Бренстеда и оснований, которые могут содержать множество анионов и/или катионов [7]. Эти растворители могут быть использованы в различных областях, например, для осаждения металлов, в полимерной химии, в качестве пластификаторов биополимерных соединений, а также для различных биотехнологических целей.

Глубокие эвтектические растворители представляют собой смесь двух или более компонентов, для которых характерна более низкая

температура плавления по сравнению с исходными веществами, что способствует получению данных растворов. Важной особенностью ГЭР является их высокая вязкость, которая на 2 – 3 порядка превышает вязкость воды или других молекулярных соединений.

ГЭР применяются не только по своему прямому назначению (экстракция металлов, переработка отходов и др.), но и как исходные смеси для синтеза различных материалов, таких как оксид цинка.

Цель исследования: Получение нанопорошка оксида цинка (ZnO) из глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) с оптимизацией параметров синтеза для достижения контролируемых морфологии, размера частиц и функциональных свойств.

Экспериментальная часть

В качестве исходных эвтектических систем для синтеза были выбраны две смеси: хлорид цинка-мочевина (молярное соотношение 3 к 10) и ацетат цинка – мочевина (молярное соотношение 1 к 3.5). Составы исходных смесей для получения ГЭР представлены в таблице 1.

Таблица 1. Составы смесей для получения ГЭР

Компонент 1	ZnCl ₂ (чистота – «Ч»)	Zn(CH ₃ COO) ₂ (чистота – «ЧДА»)
Компонент 2	(NH ₂) ₂ CO (чистота – «ЧДА»)	(NH ₂) ₂ CO (чистота – «ЧДА»)

Смесь исходных порошков помещалась на водяную баню, где плавилась при температуре 80 °С, после плавления и обесцвечивания перемешивалась магнитной мешалкой в течение 120 минут. После этого, смесь осаждали охлаждённой до 5 °С водой, объёмом 2,125 л. После осаждения, полученную систему фильтровали через фильтр «синяя лента» (диаметр пор 2 - 3 мкм) и промывалась дистиллированной водой.

После фильтрования, порошки сушили при температуре 70 °С и далее производили синтез в печи в атмосфере воздуха при температурах 500 – 700 °С, со скоростью нагрева 2 °С/мин и выдержкой 2 часа. После термообработки для анализа порошков использовали методы рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, Брунауэра-

Эммета-Теллера и энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии для контроля фазового и химического состава, а также оценки морфологии кристаллов.

Наименования образцов, полученных в ходе экспериментов, представлено в таблице 2.

Таблица 2. Наименования образцов

Температура синтеза, °С	Состав системы	
	$\text{ZnCl}_2\text{-(NH}_2)_2\text{CO}$	$\text{Zn(CH}_3\text{COO)}_2\text{-(NH}_2)_2\text{CO}$
500	Zn-Cl-500	Zn-Ac-500
600	Zn-Cl-600	Zn-Ac-600
700	Zn-Cl-700	Zn-Ac-700

Обсуждение результатов

Для определения фазового состава полученных порошков был проведён рентгенофазовый анализ (рис. 1 - 2).

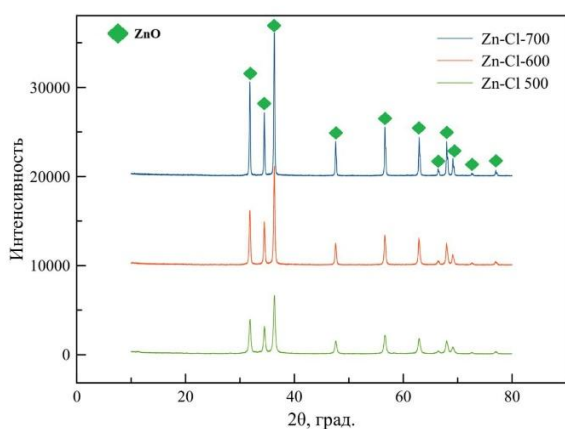


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа для порошков, полученных из хлорида цинка при прокаливании

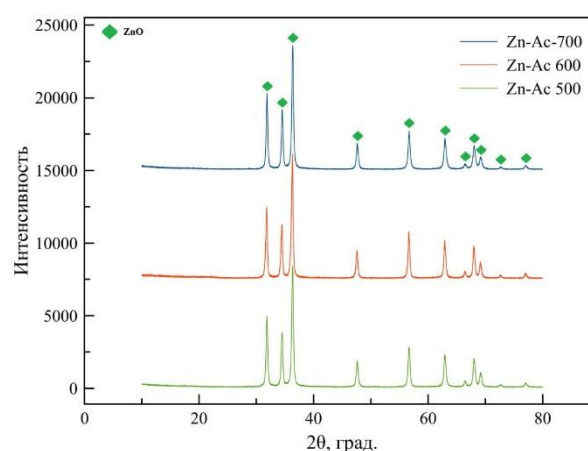


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа для порошков, полученных из ацетата цинка при прокаливании

Таблица 3. Сравнение массовых соотношений элементов по результатам EDX-анализа

Zn-Ac				Zn-Cl			
T, °C	Zn, атомн. %	O, атомн. %	Zn/O	T, °C	Zn, атомн. %	O, атомн. %	Zn/O
500	41,056	58,944	0,697	500	40,620	59,380	0,684
600	42,810	57,190	0,748	600	41,270	58,730	0,702
700	44,240	55,760	0,793	700	44,240	55,760	0,793

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX) проведена в целях подтверждения химического состава порошков. Сравнение содержания целевых элементов, а также отношение содержания цинка к кислороду по результатам EDX представлено в таблице 3. С ростом температуры синтеза для обоих порошков наблюдается изменение соотношения Zn/O в пользу Zn, стремящаяся к стехиометрии. В этом же направлении снижается количество вакансий по цинку, а также, вероятно образуются вакансии по кислороду, из-за чего соотношение становится более стехиометричным. С увеличением температуры синтеза, рост кристаллов становится более термодинамически контролируемым, что приводит к

образованию более стехиометрического оксида цинка.

Исследование микроструктуры порошков проводили методом сканирующей электронной микроскопии.

На рисунках 3-4 приведены фотографии порошков, прокаленных при температурах 500 – 600 °С.

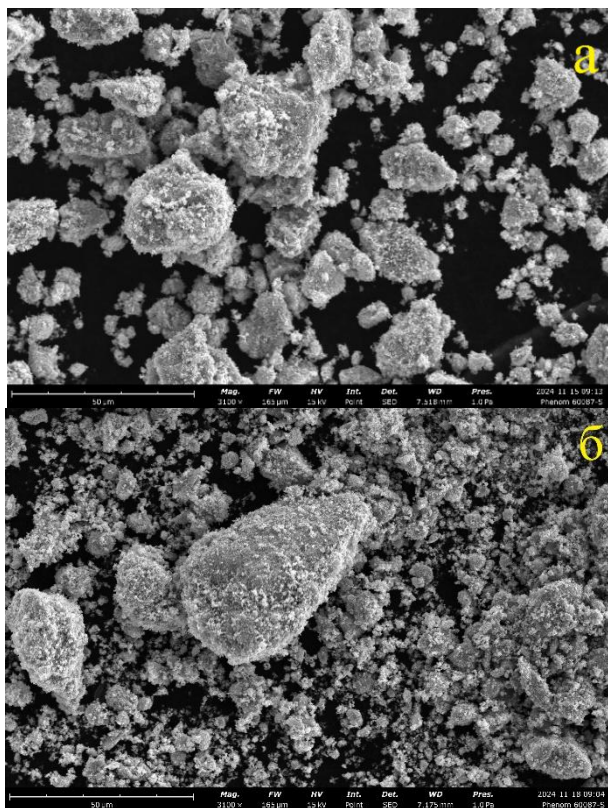


Рис. 3. Фотографии микроструктуры образцов Zn-Ac-500 (а) и Zn-Cl-500 (б)

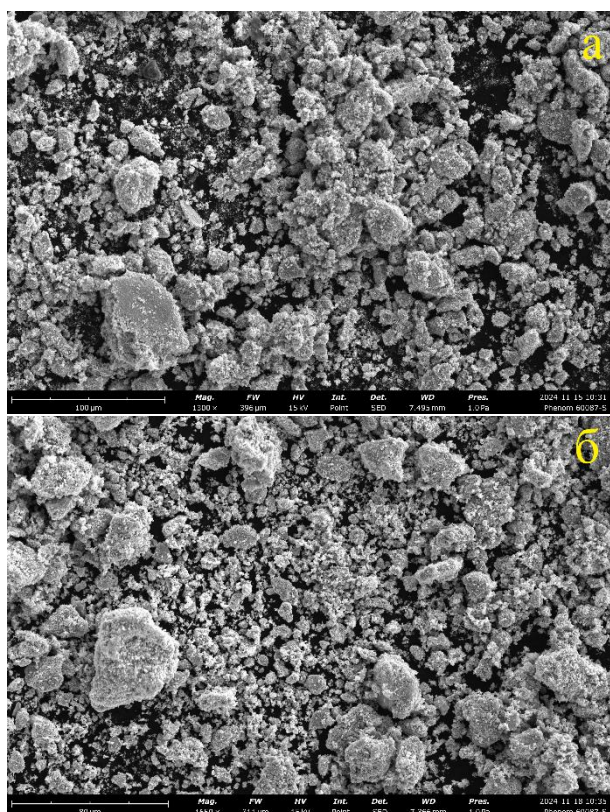


Рис. 4. Фотографии микроструктуры образцов Zn-Ac-600 (а) и Zn-Cl-600 (б)

Порошки каждого образца сложены агрегатами из аморфных частиц оксида цинка. При этом в образце Zn-Cl-600 наблюдается появление кристаллов стержнеобразной формы.

На рисунке 5 приведены фотографии порошков, полученных с использованием различных растворителей и прокаленных при температуре 700 °С.

Кристаллы ZnO, полученные с использованием ацетата цинка (Zn-Ac), имеют форму, близкую к шарообразной, со средним размером частиц 2,3 мкм, при этом основную долю (около 48 %) занимают частицы от 1 до 2 мкм. Кристаллы более 5 мкм составляют менее 2 % от общего количества. Частицы ZnO, полученные с использованием хлорида цинка (Zn-Cl), имеют преимущественно цилиндрическую форму со средней длиной 2,1 мкм и средним диаметром 0,6 мкм. Также в образце Zn-Ac-700 наблюдается некоторое количество аморфной фазы.

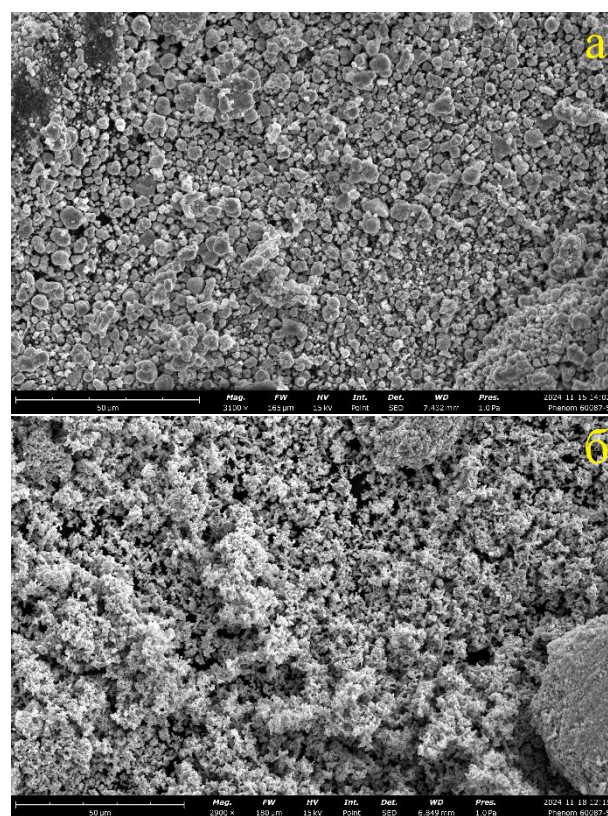


Рис. 5. Фотографии микроструктуры образцов Zn-Ac-700 (а) и Zn-Cl-700 (б).

Результаты анализа удельной поверхности порошков представлены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты БЭТ

Образец	$S_{уд}$, м ² /г
Zn-Ac-500	6,93±0,02
Zn-Ac-600	5,80±0,02
Zn-Ac-700	3,69±0,025
Zn-Cl-500	17,52±0,10
Zn-Cl-600	7,02±0,05
Zn-Cl-700	2,00±0,01

В случае Zn-Cl наблюдается значительно более резкое падение удельной поверхности с ростом температуры синтеза, в то время как для образцов Zn-

Ас изменение удельной поверхности происходит менее интенсивно. Образцы Zn-As в перспективе имеют удельную поверхность больше, чем образцы Zn-Cl.

Результаты исследований позволяют утверждать, что порошок на основе Zn-Cl более активен к синтезу керамики при низкой температуре.

Выводы

В работе исследован синтез порошков оксида цинка из глубоких эвтектических растворителей на основе систем хлорида цинка–мочевины и ацетата цинка–мочевины. Установлено, что прокаливание прекурсоров при температурах 500 – 700 °С приводит к образованию чистых фаз ZnO без иных включений, что подтверждено рентгенофазовым анализом.

С ростом температуры синтеза наблюдается приближение состава ZnO к стехиометрии ($Zn/O \rightarrow 1$), что особенно выражено при 700 °С. Исследования микроструктуры показали, что образцы на основе ацетата цинка формируют сферические частицы (~2,3 мкм), тогда как использование хлорида цинка приводит к образованию цилиндрических частиц (2,1×0,6 мкм). Рост кристаллов для образцов Zn-Cl более анизотропен. Удельная поверхность порошков снижается с повышением температуры, причём для системы Zn-Cl этот процесс протекает более интенсивно.

Полученные результаты демонстрируют возможность управления морфологией и свойствами ZnO путём выбора прекурсора и температурного режима синтеза, что важно для дальнейшего применения материала в катализе, сенсорике и

функциональных покрытиях, а также изделий электротехнического назначения, в частности – варисторной керамики.

Список литературы

1. Heiland G., Kunstmann P., Pfister H. Z. Phys. — 1963. — Т. 176. — С. 485
2. Ayoub, I. Advances in ZnO: Manipulation of defects for enhancing their technological potentials / I. Ayoub [et al.] / Nanotechnology Reviews. — 2022. — Vol. 11, № 1. — P. 575–619.
3. Islam, F. Exploring the journey of zinc oxide nanoparticles (ZnO-NPs) toward biomedical applications / F. Islam [et al.] / Materials. — 2022. — Vol. 15, № 6. — P. 2160.
4. Sharma, D. K. A review on ZnO: Fundamental properties and applications / D. K. Sharma [et al.] / Materials Today: Proceedings. — 2022. — Vol. 49. — P. 3028–3035.
5. Vyas, S. A short review on properties and applications of zinc oxide based thin films and devices: ZnO as a promising material for applications in electronics, optoelectronics, biomedical and sensors / S. Vyas / Johnson Matthey Technology Review. — 2020. — Vol. 64, № 2. — P. 202–218.
6. Jiang, S. ZnO nanomaterials: current advancements in antibacterial mechanisms and applications / S. Jiang, K. Lin, M. Cai / Frontiers in Chemistry. — 2020. — Vol. 8. — P. 580.
7. Smith, E. L. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications / E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder / Chemical reviews. — 2014. — Vol. 114. — No. 21. — P. 11060–11082.

УДК 666.952

Слугина В.А., Смольская Е.А., Потапова Е.Н.

Создание композиционного цемента на основе комплексной добавки известняка и термообработанной глины

Слугина Валерия Алексеевна – студентка 1 курса магистратуры кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов, leravigovskya@gmail.com;

Смольская Екатерина Алексеевна – аспирантка 4-го года обучения, ассистент кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

Потапова Екатерина Николаевна – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корпус 1, стр. 4

Исследовано влияние комплексной добавки известняка и термообработанной глины на свойства портландцемента. Установлено, что комплексная добавка может заменить до 30 % портландцементного клинкера без ухудшения качества цемента, что уменьшит выбросы углекислого газа при изготовлении клинкера.

Ключевые слова: термообработанная глина, пуццолановая активность, портландцемент, известняк, прочность.

Creation of composite cement based on a complex additive of limestone and heat-treated clay

Slugina V.A., Smolskaya E.A., Potapova E.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The publication examines the effect of a complex additive of limestone and heat-treated clay on the characteristics of Portland cement. It is shown that a complex additive of limestone and clay can replace up to 30% of Portland cement clinker without reducing the strength and quality of cement, which will reduce carbon dioxide emissions during clinker production.

Keywords: heat-treated clay, pozzolanic activity, Portland cement, limestone, strength.

Введение

Антропогенное изменение климата стало ключевым вызовом современности. Как отмечает Шадрин Е.В. [1], выбросы парниковых газов, куда входит углекислый газ, повышают температуру нижних слоев атмосферы планеты, что приводит к глобальному потеплению в мире. Согласно данным службы ООН по изменению климату, 2024 год стал самым жарким за всю историю наблюдений [2]. При этом сентябрь месяц 2024 г. стал самым жарким в истории, с беспрецедентным превышением температуры на 1,8 °C от доиндустриального уровня и на 0,5 °C от предыдущего рекорда. Главными источниками выбросов являются энергетика, промышленность – цементная, цветная и черная металлургия, горнодобывающая, сельское хозяйство и бытовые отходы. При производстве цемента почти 900 кг CO₂ выбрасывается на тонну цементного клинкера [3]. Декарбонизация известняка – ключевой энергоемкий процесс производства цемента, который сопровождается разложением карбонатов кальция и магния с образованием оксида углерода. Также при сжигании топлива на 1 м³ природного газа образуется 1,877 кг CO₂ с дальнейшим выбросом в атмосферу.

В современном мире можно выделить основные пути решения экологической проблемы при производстве цемента [4]:

1. Улавливание и хранение углекислого газа, однако, данные технологии находятся на стадии разработки;

2. Замена клинкера: введение альтернативных компонентов – доменный гранулированный шлак, зола-уноса, термообработанные глины, метакраулин;

3. Повторное использование бетона;

4. Использование альтернативного топлива.

Замена части клинкера – одно из перспективных направлений, которое может заметно снизить выбросы углекислого газа в атмосферу. Поэтому в настоящее время разрабатывают композиционные цементы, в которых доля клинкера ниже по сравнению с рядовым цементом. Цементы, состоящие из нескольких основных компонентов, которые также называют композиционными, становятся все более популярными в сфере строительных материалов, благодаря своим высоким эксплуатационно-техническим характеристикам, и экологическим преимуществам по сравнению с рядовым цементом [5]. Композиционный материал (композитный материал, КМ, композит) – многокомпонентный материал, изготовленный из двух и более компонентов с существенно различными физическими и/или химическими свойствами, которые, в сочетании, приводят к появлению нового материала с характеристиками, отличными от характеристик отдельных компонентов и не являющихся простой их суперпозицией [6]. При введении карбонатных добавок в портландцемент, гидратация проходит не только с образованием гидрокарбоалюминатов кальция (3CaO·Al₂O₃·CaCO₃·12H₂O), но возникают и твердые растворы между гидрокарбоалюминатом и гидроксоалюминатом кальция состава

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ [7]. Также возможно образование гидрокарбосиликатов кальция [8], но по другим исследованиям алюминаты частично реагируют с карбонатом кальция с образованием моно- и полукarbonатов. При введении термообработанной глины в цемент аморфные фазы SiO_2 и Al_2O_3 способны взаимодействовать с портландитом с образованием гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, что повышает прочность состава. При введении в портландцемент комплексной добавки [9-10] на основе полиминеральной глины с кальцитом происходит замещение гидросульфoалюминатов кальция на гидрокарбоалюминаты кальция, стабилизирующих образование этtringита и придающие прочность цементному камню на начальных сроках твердения. Увеличивается доля низкоосновных гидросиликатов, гидрокарбосиликатов кальция и аморфных компонентов, уплотняющих межзерновые промежутки в цементной матрице. В связи с этим, целью данной работы является разработка составов цемента с известняком и термообработанной глиной, а также изучение их свойств.

Экспериментальная часть

В качестве исходного материала была использована глина, основными минералами которой является кварц и иллит. Заранее глину (далее Гл) сушили при $T = 85-90^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. После этого ее измельчали в ступке до прохождения на сите № 008. При $T = 670^\circ\text{C}$ в течение 1 ч проводился обжиг алюмосиликата с последующим медленным охлаждением на протяжении 12 ч. Еще одним исходным материалом был выбран известняк производства филиал ООО «ХайдельбергЦемент Рус», пос. Новогуровский, далее И, который был измельчен и пропущен на сите до размера частиц $\leq 0,08$ мм.

Чтобы изучить минералогический и фазовый состав материалов, проводились исследования с помощью рентгенофазового анализа (РФА) и инфракрасной спектроскопии (ИКС). Глина также изучалась методом дифференциально-термического анализа (ДТА), для установления оптимальной температуры обжига.

С помощью ДТА [11] установлено, что при температуре, равной $130^\circ\text{C} - 250^\circ\text{C}$ с поверхности кристаллических частиц, окруженных гидратными оболочками, происходит удаление адсорбционной воды. Химически связанная вода, которая находится в межслоевом пространстве глинистых минералов, удаляется при $T = 250-300^\circ\text{C}$ без разрушения кристаллической решетки. При температуре до 700°C происходит выделение конституционной воды с полным разрушением кристаллической решетки.

Для определения минералогического состава глины был проведен метод рентгенофазового анализа. Природная глина содержит такие минералы, как кварц (SiO_2) – 35,24 %, иллит ($2\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{SiO}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) – 49,58 %, санидин ($\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$) – 6,34 %, альбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) –

4,00 %, микроклин (KAlSi_3O_8) – 3,40 %, каолинит ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) – 1,04 %, кальцит (CaCO_3) – 0,40 %.

Пуццоланическая активность глины оценивалась с помощью ускоренной методики по ГОСТ Р 56592-2015 [12]. При термообработке оксиды алюминия и кремния из кристаллической фазы переходят в аморфную, что способствует связыванию портландита. Глину т/о при $T = 670^\circ\text{C}$ можно отнести к добавкам средней активности поскольку она поглощает 68,8 мг/г оксида кальция.

В подтверждение результатов РФА проводился анализ ИКС. У глины без т/о можно заметить колебания кремнекислородной природы ($1032,74\text{ см}^{-1}$, $778,16\text{ см}^{-1}$, $694,17\text{ см}^{-1}$, $466,28\text{ см}^{-1}$), также присутствуют алюмокремнекислородные колебания ($523,51\text{ см}^{-1}$), что подтверждает наличие глинистых минералов. При этом наблюдаются широкие О-Н колебания ($3697,64\text{ см}^{-1}$, $3610,63\text{ см}^{-1}$, $3427,83\text{ см}^{-1}$, $1636,94\text{ см}^{-1}$), что свидетельствует о наличии большого количества связанной воды. Такие частоты поглощения как 3695 , 3650 , 3670 см^{-1} относятся к ОН- группам, способные образовывать водородные связи вблизи тетраэдрических кремнеземистых слоев. В свою очередь, полоса 3620 см^{-1} является внутренней группой ОН, которая окружена атомами кислорода и алюминия внутри гиббситового октаэдрического слоя [13-14].

После термообработки глины (рис. 1) связанная вода, характеризующаяся водородно-кислородными колебаниями, практически отсутствует, так как произошло исчезновение пика. Можно заметить изменение пиков с увеличением ширины и интенсивности (с $1032,74\text{ см}^{-1}$ до $1042,86\text{ см}^{-1}$), глинистые минералы из кристаллической фазы переходят в аморфную.

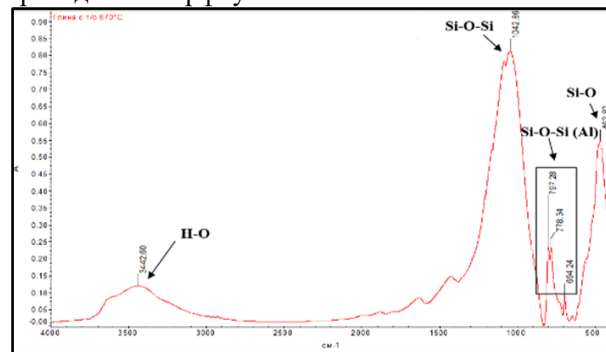


Рис. 1. Инфракрасная спектрограмма глины, термообработанной при $T = 670^\circ\text{C}$

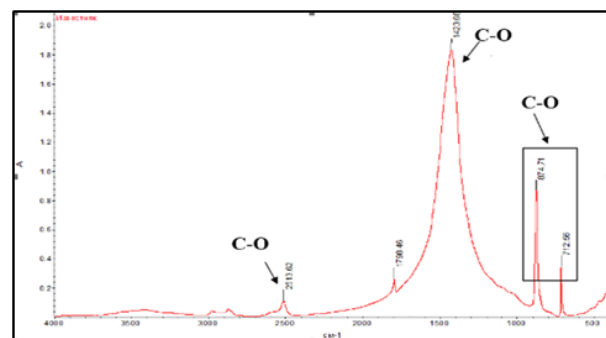


Рис. 2. Инфракрасная спектрограмма известняка

Таким образом, проведенные исследования показали, что при термообработке глины образуются аморфные фазы, что приводит к повышению пуццолановой активности материала.

Исследовали минералогический состав известняка с помощью РФА, также для подтверждения проводился ИКС-анализ (рис. 2). Основное содержание минерала кальцита – до 98 %. Карбонаты кальцит-доломитового ряда характеризуются тремя основными частотами поглощения при $1435\text{--}1450\text{ см}^{-1}$, $887\text{--}897\text{ см}^{-1}$ и $710\text{--}748\text{ см}^{-1}$. У известняка можно заметить ассиметричные валентные колебания CO_3^{2-} , что подтверждает наличие минералов – кальцита, доломита. При анализе спектров образца были выделены наборы пиков ($2513,52\text{ см}^{-1}$, $1423,68\text{ см}^{-1}$, $874,71\text{ см}^{-1}$, $712,56\text{ см}^{-1}$).

Затем, для разработки композиционного вяжущего термообработанные (т/а) алюмосиликаты и известняк вводили в портландцемент в количестве 10, 15, 20, 25 % от массы цемента с водоцементным отношением 0,5. Была исследована прочность цемента с термообработанной глиной при $T=670^\circ\text{C}$ (рис. 3). На изгиб все составы показали увеличение прочностных характеристик. Наилучшим оказался состав цемента с добавлением т/о глины в количестве 10 % (7,3 МПа). При сжатии наблюдается снижение прочности при введении в цемент 25 % глины. Остальные составы показали высокую прочность. Оптимальным составом является портландцемент с т/о глиной 10 % (58,9 МПа). Прочность портландцемента с известняком (рис. 4) по сравнению с бездобавочным цементом показали увеличение прочностных характеристик. Оптимальным оказался состав цемента с содержанием 20 % известняка, с прочностью на изгиб (9,8 МПа) и сжатие (61,1 МПа).

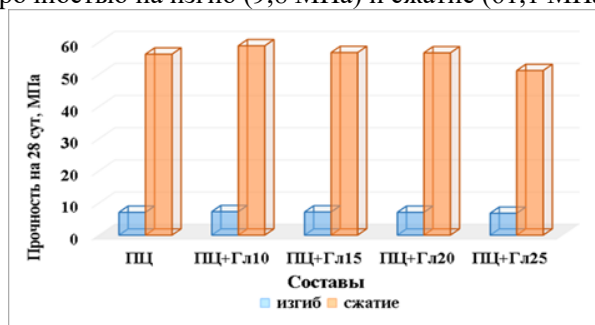


Рис. 3. Прочность цемента с термообработанной глиной на 28 сут твердения

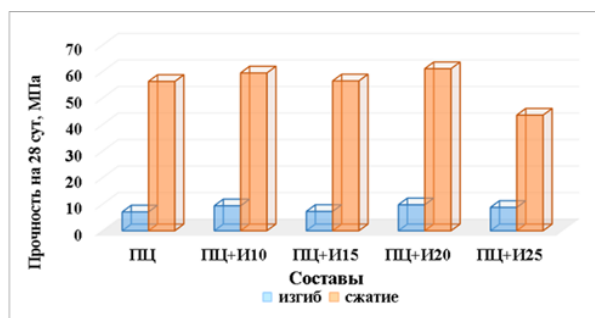


Рис. 4. Прочность цемента с известняком на 28 сут твердения

В ходе работы применяли второй ускоренный метод определения морозостойкости по ГОСТ 10060-2012 [15] при многократном замораживании и оттаивании образцов. Исследована прочность и морозостойкость при введении комплексной добавки с известняком и т/о глиной в разном соотношении, выделено три состава ПЦ+Гл10%+И20%, ПЦ+Гл15%+И15%, ПЦ+Гл20%+И10%. Прочность на изгиб и сжатие составов с комплексной добавкой на основе известняка и термообработанной при $T=670^\circ\text{C}$ глины представлены на графике (рис. 5). Наилучшим составом оказался состав ПЦ+И20+Гл10 %, имеющий прочность на изгиб - 9,6 МПа и 65,1 МПа на сжатие. Оптимальным составом среди комплексных добавок оказался портландцемент с известняком 20 % и т/о глиной 10 %.

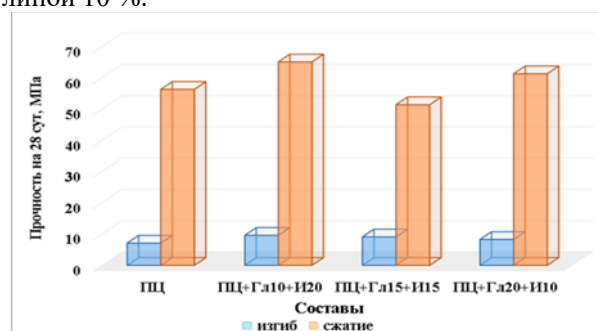


Рис. 5. Прочность цемента с комплексной добавкой на 28 сут

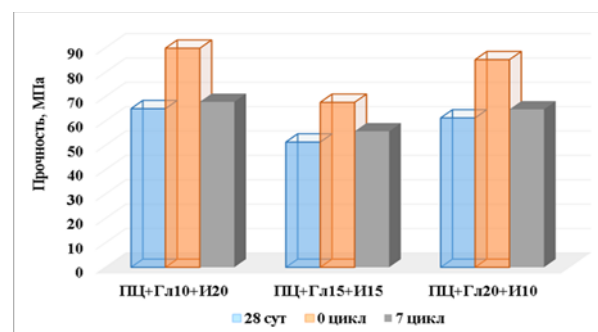


Рис. 6. Влияние количества циклов замораживания и оттаивания на прочность цемента с комплексной добавкой при сжатии

На рис. 6 приведены данные исследования образцов с комплексной добавкой на морозостойкость. Составы выдерживали 7 циклов замораживания и оттаивания. Если рассматривать бездобавочный портландцемент, то к 7 циклу замораживания и оттаивания, начал терять в прочности с 56,2 МПа до 40,9 МПа, можно утверждать, что рядовой цемент имеет низкую способность выдерживать смену климатических условий. Что нельзя сказать о комплексных добавках, хорошие результаты показал состав ПЦ+И20+Гл10 прочность возрастает с 65,1 МПа до 89,9 МПа, но к 7 циклу падает до 67,9 МПа.

Примерно такие же показатели были у состава с комплексной добавкой в количестве 30 % (ПЦ+И10+Гл10), чуть хуже получились результаты цемента с добавкой т/о глины и известняка в равном количестве по 15 % (рис. 6).

Заключение

При введении в цемент 20% известняка + 10 % т/о глины улучшаются прочностные и эксплуатационные характеристики. При этом клинкер-фактор снижается до 0,7 и уменьшаются на 25 % выбросы углекислого газа. Изучение структуры и активности термообработанных глин показало, при $T = 670\text{ }^{\circ}\text{C}$ активность глины до 68,8 мг/г добавки. Доказано, что наибольшие показатели прочности цементного камня с комплексной добавкой наблюдаются при введении 20 % известняка и 10 % т/о глины. Значения на 28 сут на изгиб и сжатие составили 9,6 МПа и 65,1 МПа соответственно, установлен оптимальный состав. Показано, что бездобавочный цемент после замораживания и оттаивания теряет в прочности с 56,2 МПа до 40,9 МПа, можно утверждать, что рядовой цемент имеет низкую способность выдерживать смену климатических условий. Что нельзя сказать о комплексных добавках, хорошие результаты показал состав ПЦ+И20+Гл10 прочность возрастает с 65,1 МПа до 89,9 МПа, но к 7 циклу падает до 67,9 МПа. Примерно такие же показали были у состава ПЦ+И10+Гл10, чуть хуже получились результаты у ПЦ+И15+Гл15.

Выражаем благодарность коллективу Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева, которые проводили исследования образцов с помощью инфракрасной спектроскопии.

Список литературы

1. Шадрина, Е. В. Изменение климата: текущий статус и основные подходы к решению проблемы / Е. В. Шадрина, Н. Н. Яшалова // Мировая экономика: вчера, сегодня, завтра : VII Международная научно-практическая конференция обучающейся молодежи : посвящается 55-летию ИЭФ ДонНТУ и 55-летию Института экономических исследований, Донецк, 05 ноября 2024 года. – Донецк: Донецкий национальный технический университет, 2024. – С. 256-262.
2. Copernicus Climate Change Service. 2024. Temperatures 1.5C above pre-industrial era average for 12 months, data shows. 8 jule 2024. The Guardian. Available at: https://www.theguardian.com/environment/article/2024/jul/08/temperatures-1-point-5c-above-pre-industrial-era-average-for-12-months-data-shows?CMP=share_btn_url (accessed: 20.05.2025).
3. Оразов, Р. О. Уменьшение объема вредных газов, выбрасываемых в атмосферу при производстве цемента / Р. О. Оразов // Актуальные вопросы современных научных исследований : материалы Международной (заочной) научно-практической конференции, Нефтекамск, 28 марта 2024 года. – Нефтекамск: Научно-издательский центр «Мир науки» (ИП Вострецов Александр Ильич), 2024. – С. 69-73.
4. Минасян, Д. С. Проблема пагубного влияния побочных продуктов производства цемента на экологию / Д. С. Минасян, М. А. Резникова, С. А. Лашевич // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. – 2022. – № 12-2(75). – С. 16-20.
5. Шнайдер, М. Экономические и технические преимущества композиционных цементов / М. Шнайдер, З. Бецнер // Цемент и его применение. – 2016. – № 3. – С. 36-39.
6. Основы технологии хрозотилцемента: учеб.-метод. пособие / сост. С.П. Сивков, И.В. Корчунов, Д.И. Вершинин. – М. : РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2024. – 88 с.
7. Влияние карбонатсодержащих добавок на свойства композиционных цементов / В. К. Козлова, А. М. Маноха, А. А. Лихошерстов [и др.] // Цемент и его применение. – 2012. – № 3. – С. 53-57.
8. Заяц, М. Гидратация цемента с добавками известняка и доломита / М. Заяц, М. Бен Хаха // Цемент и его применение. – 2016. – № 2. – С. 69-77.
9. Состав продуктов гидратации композиционного цементного камня с комплексной добавкой термоактивированной полиминеральной глины и известняка / З.А Камалова, Р.З Рахимов, Я.В Щелконогова // Строительные материалы и изделия. – 2017. – № 4(42) Известия КГАСУ. – С. 289-295.
10. Ермилова Е.Ю., Камалова З.А., Рахимов Р.З., Гуляева Р.И. Исследование влияния комплексных добавок на основе карбонатных пород и термоактивированной полиминеральной глины на состав продуктов гидратации композиционного цементного камня // Строительные материалы и изделия. – 2017. – № 1(39) Известия КГАСУ. – С. 198-205.
11. Смольская, Е. А. Влияние режимов термообработки глин на их активность / Е. А. Смольская, В. А. Слугина, Е. Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38, № 2(281). – С. 67-70.
12. ГОСТ 56593-2015. Добавки минеральные для бетонов и строительных растворов. М.: Стандарт информ, 2016. 11 с.
13. Дятлова, Е. М. ИК-спектроскопическое исследование каолинового сырья белорусских месторождений / Е. М. Дятлова, Н. М. Бобкова, О. А. Сергиевич // Проблемы недропользования. – 2019. – № 2(21). – С. 143-149
14. Дятлова, Е. М. Структурные особенности природных и обогащенных каолинов месторождений Республики Беларусь / Е. М. Дятлова, О. А. Сергиевич, Н. М. Бобкова // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 96-102.
15. ГОСТ 10060-2012 Бетоны. Методы определения морозостойкости. – М.: Стандартинформ, 2018.

УДК: 666.3

Соколин А.А.¹, Макаров Н.А.²

Исследование влияния диоксида циркония на керамику ВК94-1

Соколин Александр Андреевич – инженер-технолог 2 категории НПК-39

¹АО НПП «Исток» им. Шокина, 141190, Московская область, г. Фрязино, ул. Вокзальная, 2а; alex-sokol@mail.ru

Макаров Николай Александрович - заведующий кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров, д.т.н., профессор; makarov.n.a@muctr.ru

²ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрен процесс получения керамики ВК94-1, модифицированной диоксидом циркония ZrO_2 , с целью определения и сравнения таких свойств, как кажущаяся плотность, механическая прочность на изгиб и твердость по Виккерсу (микротвердость) с исходной керамикой ВК94-1. Исследовано влияние процентного содержания диоксида циркония в образцах на указанные свойства, а также температуры обжига на спекание образцов. Образцы с различным соотношением компонентов ВК94-1/ ZrO_2 (90/10, 80/20, 70/30) были отпрессованы на изостатическом прессе при давлении 150 МПа и обожжены при температурах 1500, 1550 и 1600 °C в различных средах.

Ключевые слова: керамика, ВК94-1, диоксид циркония, механическая прочность

Research of the effect of zirconium dioxide on ceramics VK94-1

Sokolin A.A.¹, Makarov N.A.²

¹ AO NPP «Istok» named after Shokin, Fryazino, Moscow region

² D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article discusses the process of obtaining ceramics VK94-1, modified with zirconium dioxide ZrO_2 , in order to determine and compare properties such as apparent density, mechanical bending strength and Vickers hardness (microhardness) with the original ceramics VK94-1. The effect of the percentage of zirconium dioxide in the samples on these properties, as well as the firing temperature on the sintering of the samples, was investigated. Samples with different component ratios VK94-1/ ZrO_2 (90/10, 80/20, 70/30) were pressed on an isostatic press at a pressure of 150 MPa and fired at temperatures of 1500, 1550 and 1600 °C in various media.

Key words: ceramics, VK94-1, zirconium dioxide, mechanical strength

Введение

В настоящее время вакуумно-плотная корундовая керамика активно используется в сложных инженерных разработках, и внимание к новым технологиям её производства постоянно возрастает. Эта керамика обладает уникальными свойствами, такими как высокие диэлектрические и вакуумные характеристики, химическая и термическая стойкость, механическая прочность, что делает её одной из ведущих среди технической керамики по электроизоляционным свойствам. Одной из основных марок является ВК94-1, состав которой (масс. %): Al_2O_3 -94,4, SiO_2 -2,76, MnO -2,35, Cr_2O_3 -0,49. Керамика ВК94-1 занимает важное место в радиоэлектронной и электровакуумной промышленности, а также при производстве изоляторов для износостойких деталей и покрытий. Основными сырьевыми материалами для её производства служат технический глинозем и белый электрокорунд, которые отличаются по содержанию примесей и модификациям [1-5].

Одним из способов повышения механической прочности керамики является введение упрочняющей фазы в виде тетрагонального твердого раствора диоксида циркония. Использование частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ) при производстве корундовой керамики значительно увеличивает её трещиностойкость и механическую прочность, достигающую 1700 МПа при горячем

прессовании и 1100 МПа при обычном спекании на воздухе без давления [6-9].

Экспериментальная часть

В статье рассматривается влияние модифицирующей добавки диоксида циркония на структуру и свойства корундовой керамики с целью повышения ее физико-механических характеристик. Для эксперимента использовалась шихта ВК94-1 с определенным размером зерен и ZrO_2 , стабилизированный Y_2O_3 . Порошки получали методом лазерной абляции, при котором лазер используется для удаления твердых материалов, что позволяет создавать высокочистые наночастицы. Хотя этот метод считается экологически чистым, он имеет недостатки, такие как случайное движение молекул, что затрудняет контроль за размером и структурой наночастиц. На характеристики наночастиц влияют параметры лазера и внешние условия. В исследовании использовали иттербиевый волоконный лазер.

Для исследования использовали РФ-анализатор TDM-20 с длиной волны рентгеновского излучения 0,2 нм с целью определения фаз в составе. Для картирования элементного состава и изучения микроструктуры порошков применяли сканирующий электронный микроскоп SM-50X и просвечивающий ТМ-12М. После обжига определяли открытую пористость и кажущуюся плотность методом гидростатического взвешивания, а истинную плотность – пикнометрическим методом.

Относительную плотность рассчитывали как отношение кажущейся плотности к истинной. Механическую прочность на трехточечном изгибе измеряли на разрывной машине Р 50. Также оценивали микротвердость (твердость по Виккерсу) на микротвердомере ПМТ-3М для сравнения с твердостью керамики ВК94-1.

На рисунке 1 показана микроструктура порошка ВК94-1 с размерами частиц от 0,5 мкм до 5,7 мкм.

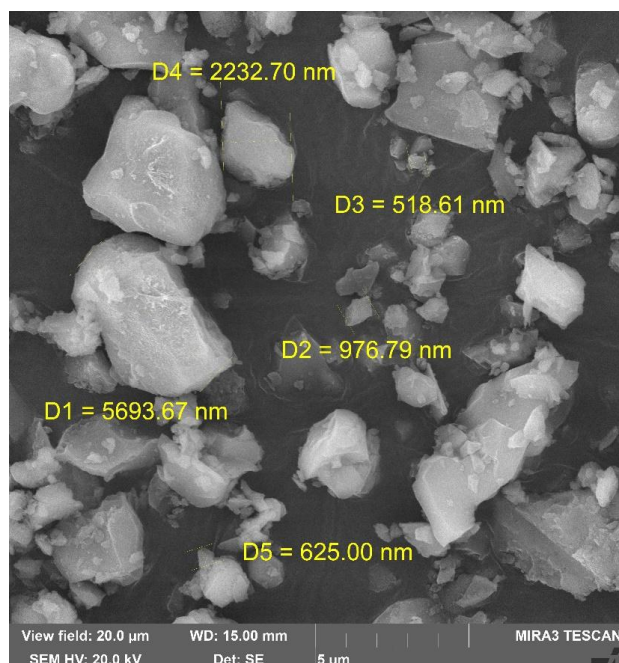


Рис. 1. СЭМ-изображения микроструктуры исходной шихты марки ВК94-1, где D – наибольший диаметр исследуемого агрегата

Дисперсность шихты значительно влияет на процесс спекания. Обычно средний размер частиц в шихте составляет 1-3 мкм, при этом лишь небольшое количество частиц превышает 5 мкм. Микроструктура порошка ВК94-1 после лазерной абляции представлена на рисунке 2, где средний размер частиц составляет 150 нм.

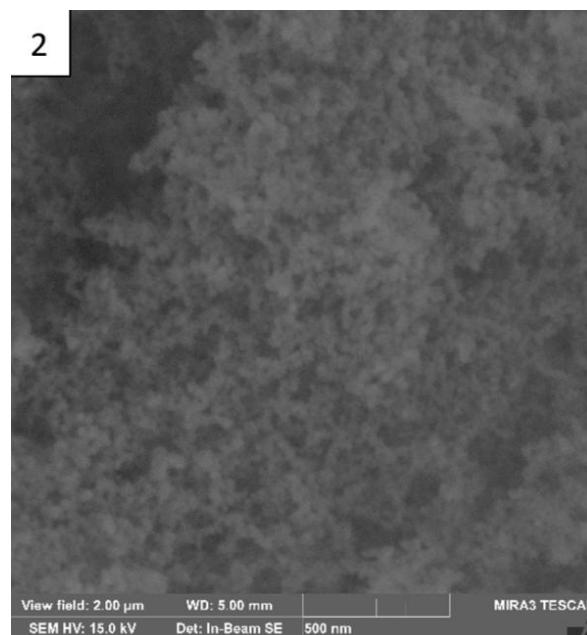
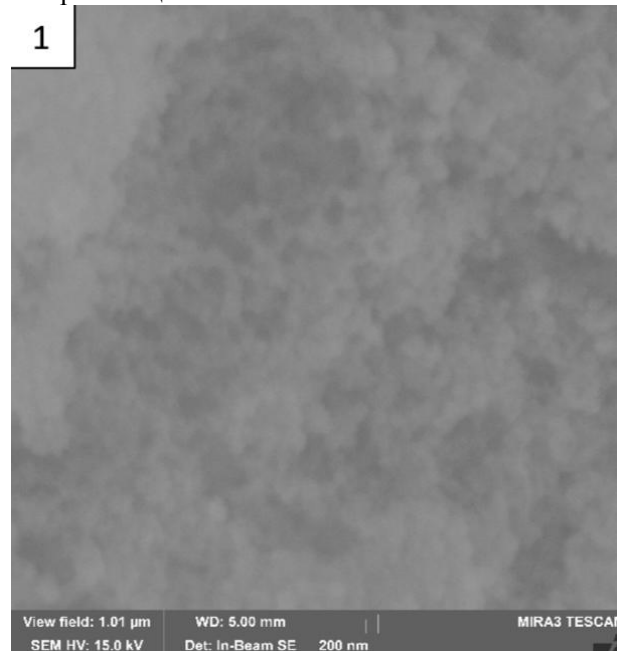


Рис. 2. СЭМ-изображения микроструктуры шихты марки ВК94-1, измельченной с помощью метода лазерной абляции при разном увеличении: 1 – $\times 20$; 2 – $\times 50$

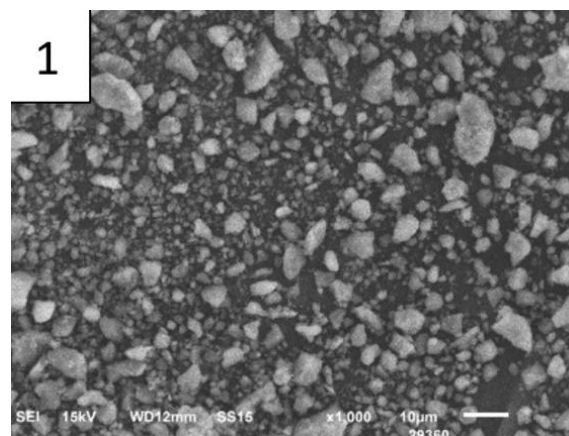
Таким образом, лазерная абляция для измельчения порошка до среднего размера частиц 150 нм является эффективным методом получения мелкодисперсного материала.

Также методом лазерной абляции был обработан порошок диоксида циркония, стабилизированный оксидом иттрия. Затем порошок шихты ВК94-1 был смешан с порошком ZrO_2 (с 4,6 мол. % Y_2O_3) в различных пропорциях. Составы смесей представлены в таблице 1.

Таблица 1. Составы смесей ВК94-1/ ZrO_2

Состав смеси	Концентрация исходных компонентов, масс. %	
	ВК94-1	ZrO_2 (Y_2O_3 4,6 мол. %)
А	90	10
Б	80	20
В	70	30

Просвечивающая электронная микроскопия показала, что средний размер частиц ZrO_2 (с 4,6 мол. % Y_2O_3) после лазерной абляции составляет 20 нм.



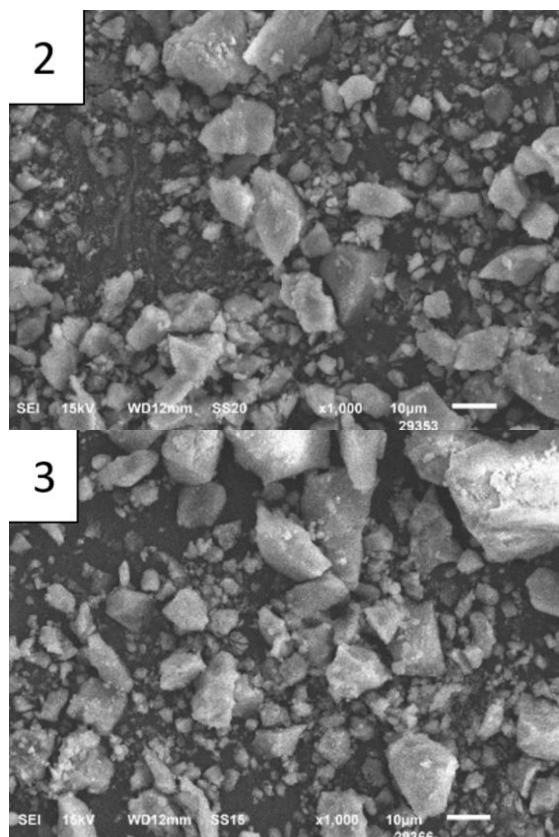


Рис. 3. Фотографии микроструктуры порошков: 1 – А, 2 – Б, 3 – В.

Средний размер агрегатов смесей ВК94-1 и ZrO_2 после измельчения составил 12,7 мкм. В шихту добавляли 25 масс. % временной технологической связки ПВС, что связано с высокой дисперсностью порошка. ПВС добавляли до тех пор, пока порошок не начал комковаться, после чего его диспергировали через сито с ячейками 0,25 мм. Образцы формовали на изостатическом прессе при давлении 150 МПа, без необходимости в операции «выжиг». Спекание керамики, содержащей 90-98 масс. % оксида алюминия, сопровождается образованием стеклофазы, что влияет на процессы массопереноса и кристаллизации. Частицы диоксида циркония помогают замедлить диффузионные процессы на границах зерен [10-]. Обжиг проводили при температурах 1500, 1550 и 1600 °С с выдержкой 3 часа в каждом случае в различных средах: окислительной, вакууме и инертном газе (аргон).

Одним из ключевых свойств керамики является твердость, которая определяет износостойкость материала и его долговечность. Для оценки твердости были проведены испытания на твердость по Виккерсу при двух нагрузках (0,05 кгс и 0,1 кгс). Наивысшие показатели микротвердости составили в среднем 2688 кгс/мм² для состава Б, что, вероятно, указывает на оптимальное соотношение компонентов. В то же время образец состава А показал более низкие значения микротвердости из-за меньшего содержания диоксида циркония.

Заключение

Результаты экспериментов показали, что открытая пористость образцов керамики ВК94-1 с

различным содержанием диоксида циркония (10, 20 и 30 масс. %) уменьшается при температуре обжига 1600 °С с 0,2 % до 0,0 % в окислительной среде. При температурах 1500 и 1550 °С нулевая пористость не была достигнута. Средняя плотность образцов увеличивается с ростом содержания ZrO_2 благодаря его высокой плотности. Механическая прочность была максимальной при обжиге в окислительной среде, составив в среднем 350 МПа, благодаря полному выгоранию связующего. Микротвердость была наивысшей при добавлении 20 масс. % ZrO_2 . Обжиг в вакууме оказался наименее успешным из-за вспучивания связующего, что привело к низким значениям прочности и высокой пористости. Обжиг в инертном газе показал средние результаты. Для повышения прочности рекомендуется использовать другие связующие, такие как парафин или полиэтиленгликоль, а также внедрить этап выжига для полного удаления связующего.

Список литературы

1. Свирская С. Н., Панич А. А., Карюков Е. В. и др. Технологические варианты изготовления вакуумно-плотной керамики / Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2017. №4 (196). С.118-122.
2. Амелина О., Нестеров С. Вакуум-плотная корундовая керамика на основе ультрадисперсных порошков / Наноиндустрия. 2010. №5 С.40-41
3. Дерябин Д. В., Алимова Е. А., Смирнов Г. А. и др. Качество слоя металлизации керамики марок ВК94, ВК95 / Надежность качество сложных систем. 2018. № 2 (22). С.55–60.
4. Батыгин В. Н., Метелкин И. И., Решетников А. М. Вакуумно-плотная керамика и ее спаи с металлами. Москва, «Энергия», 1973. 408 с.
5. Ермаков П. Н., Андрианов Н. Т. Влияние некоторых факторов на качество металлизационных покрытий керамики ВК94-1 / Электронная техника. 1982. сер. 14. С.22-24
6. Лукин Е.С., Попова Н.А., Здвижкова Н.И. и др. Прочная керамика на основе оксида алюминия и диоксида циркония / Стекло и керамика. 1993. № 9-10. С. 25–30.
7. Макаров Н.А., Лукин Е.С., Попова Н.А. и др. Керамические материалы на основе оксида алюминия с добавками эвтектических составов / Материалы науч. - практ. конф.: Керамические материалы: производство и применение. М.: ВИМИ, 2003. С.10–12.
8. Лукин Е.С., Макаров Н.А. Кинетика спекания алюмооксидной керамики с добавкой эвтектического состава / Стекло и керамика. 2000. №1. С. 22 – 24.
9. Лукин Е.С., Макаров Н.А. Особенности выбора добавок в технологии корундовой керамики с пониженной температурой спекания / Огнеупоры и техническая керамика. 1999. № 9. С. 10–13.
10. Евтеев А.А., Лемешев Д.О., Житнюк С.В., Макаров Н.А. Керамика в системе $ZrO_2-Al_2O_3$ с добавками эвтектических составов / Стекло и керамика. 2011. № 8. С. 23–27.

УДК 666.9.022.6: 666.948

Судаков М.А., Кривобородова С.Ю.

Свойства алюминатных цементов на основе техногенных материалов

Судаков Михаил Алексеевич - магистрант 1-го года обучения кафедры химической технологии композитных и вяжущих материалов факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва; mikhail-sudakov@bk.ru.

Кривобородова Светлана Юрьевна – аспирант 1-го года обучения института промышленного и гражданского строительства Национального исследовательского Московского государственного строительного университета, Россия, Москва; skrivoborodova@rambler.ru

В статье рассматривается исследование изучению свойств алюминатных цементов различного минералогического состава. Алюминатные цементы получили широкое распространение благодаря своим высоким техническим свойствам. Наиболее ценными свойствами данных цементов являются быстрое твердение, высокая коррозионная стойкость и жаропрочность. Трехдневная прочность глиноземистого цемента соответствует 28-дневной прочности портландцемента. Быстрое твердение происходит с выделением большого количества тепла, поэтому его часто применяют для зимнего бетонирования. Для увеличения выпуска этих эффективных цементов можно использовать техногенные материалы с повышенным содержанием оксида алюминия.

Ключевые слова: Алюминатные цементы; техногенные материалы; прочностные свойства.

Properties of aluminate cements based on technogenic materials

Sudakov M.A.¹; Krivoborodova S.Y.²

¹ Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

² National research Moscow state university of civil engineering, Moscow, Russian Federation

The article deals with the study of properties of aluminate cements of different mineralogical composition. Aluminate cements are widely spread due to their high technical properties. The most valuable properties of these cements are fast hardening, high corrosion resistance and heat resistance. The three-day strength of alumina cement corresponds to the 28-day strength of Portland cement. Rapid hardening occurs with the release of a large amount of heat, so it is often used for winter concreting To increase the production of these efficient cements, man-made materials with a high aluminium oxide content can be used.

Keywords: Aluminate cements; man-made materials; strength properties

Введение

Алюминатные цементы играют важную роль в промышленном и гражданском строительстве благодаря уникальным эксплуатационным характеристикам. Среди их ключевых преимуществ — ускоренное твердение, устойчивость к агрессивным средам и способность выдерживать экстремальные температуры [1-5]. Например, прочность глиноземистого цемента всего за трое суток достигает уровня, который портландцемент набирает за 28 дней. Интенсивное выделение тепла при застывании делает этот материал идеальным для работ в холодное время года. Кроме того, он превосходит портландцемент по сопротивлению сульфатным и карбонатным воздействиям [6-8].

На основе глиноземистого цемента создают расширяющиеся, напрягающие и другие специализированные составы. Они востребованы при строительстве гидротехнических объектов, буровых скважин, аварийном восстановлении конструкций после пожаров, монтаже фундаментов под оборудование и возведении сооружений в условиях агрессивных сред — например, при контакте с минерализованными водами или сернистыми газами [9-12].

Высокая термостойкость позволяет использовать такие цементы в производстве огнеупорных бетонов. Увеличение доли глинозема в составе повышает предельную температуру эксплуатации. Так, высокоглиноземистые марки выдерживают до 1700°C, а с корундовым заполнителем — до 1900°C, что делает их применимыми в промышленных печах и других термических установках [13-18].

Однако массовое применение ограничено дефицитом качественного сырья для синтеза алюминатов кальция и высокой энергоемкостью производства. Снизить затраты позволяет включение в состав техногенных материалов с повышенным содержанием алюминия, что открывает перспективы для разработки смешанных цементных систем. Почти все природные материалы и промышленные отходы содержат значительное количество кремнезема, соотношение между этими фазами во многом определяет свойства получаемых цементов.

Экспериментальная часть

В работе использовался мел, пропанты, а также технический глинозем для сравнения. Рентгеноспектральный анализ мела и пропантов представлен в таблице 1 и рисунке 1.

Таблица 1-Химический состав мела и пропантов

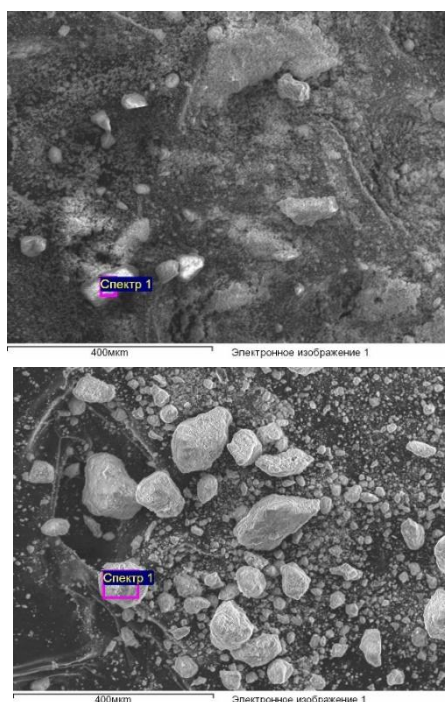


Рисунок 1. – Элементный анализ мела (сверху) и пропанта (снизу)

C	11,43634888
O	53,51861768
Mg	0,285656672
Si	2,503696714
Ca	31,15338059
FE	0,618363451
S	0,483936009

C	7,686666667
O	53,68333333
Al	37,91666667
P	0,086666667
S	0,626666667

Нормальная густота и сроки схватывания композиционных составов цементов

Для изучения свойств алуминатных цементов были подготовлены 6 составов 2 серий (разный алуминатный компонент). В первой серии состав 1 содержал 48,8% мела и 51,2% глинозема, состав 2 включал 41,0% мела и 59,0% глинозема, состав 3 состоял из 33,1% мела и 66,9% глинозема. Составы ж второй серии были следующие: Состав 1 содержал

48,1% мела и 51,9% пропанта, Состав 2 включал 39,0% мела и 61,0% пропанта., Состав 3 состоял из 29,8% мела и 70,2% пропанта. Выдержка проводилась при температурах 1000,1100,1200,1300,1400 градусах Цельсия и при 15,30,45 минутах. Первоначально определяли кинетику составов путем определения содержания свободного СаО с помощью титрования. Результаты определения сроков схватывания представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Нормальная густота. и сроки схватывания цементов

Образец	Содержание компонентов, %		Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин	
	Мел	Алуминатный компонент		начало	конец
Состав 1-3	33,1	66,9	30	15	50
Состав 2-3	29,8	70,2	45	20	45

Физико-механические свойства алуминатных цементов

Результаты определения прочности на изгиб и сжатие представлены на рисунках 2 и 3:

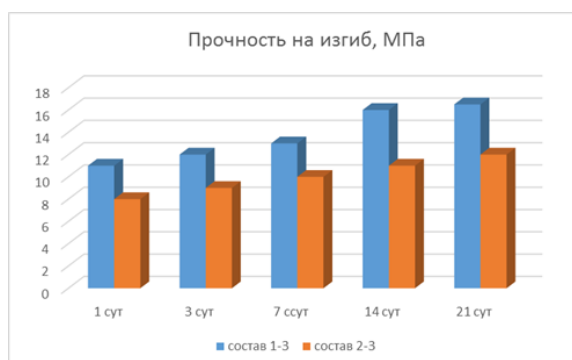


Рисунок 2. Прочность на изгиб при нормальном твердении

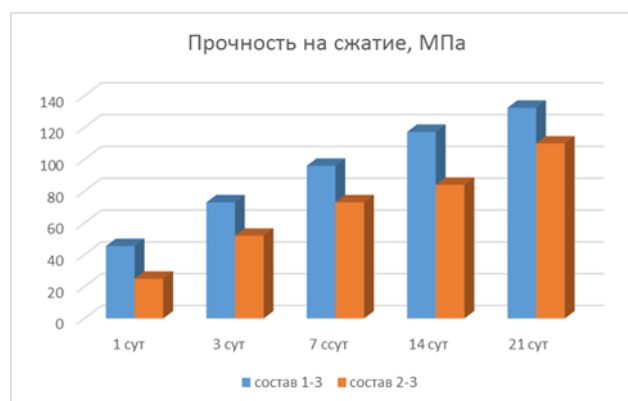


Рисунок 3. Прочность на сжатие при нормальном твердении

Из представленных выше данных следует, что наиболее оптимальным из этих двух составов оказался состав 1-3, выигрывающий у состава,

содержащего пропант по прочности 13 МПа на изгиб и 96 МПа на сжатие.

Заключение

Исследование продемонстрировало перспективность использования пропантов в качестве алюминатного компонента, при изготовлении алюминатных вяжущих. Их основные преимущества включают быстрое твердение, устойчивость к агрессивным средам и экстремальным температурам, а также способность к тепловыделению при застывании, что делает их незаменимыми для зимнего строительства и аварийных работ.

Благодаря высокой термостойкости (до 1700-1900°C) эти цементы используются в производстве огнеупорных бетонов для промышленных печей и термических установок. Они также широко применяются в гидротехническом строительстве, при восстановлении конструкций после пожаров и в условиях агрессивных сред.

Однако массовое использование ограничивается высокой энергоемкостью производства и дефицитом качественного сырья, а также подбором оптимального состава. Перспективным направлением является внедрение техногенных материалов с повышенным содержанием алюминия, таких как пропанты, что может снизить затраты и расширить возможности применения алюминатных цементов в строительной отрасли.

Список литературы

- Осокин А.П., Кривобородов Ю.Р. Состав и свойства специальных цементов / Технологии бетонов, 2006. №4 С. 26-28.
- Кузнецова Т.В., Кривобородов Ю.Р. Состав, свойства и применение специальных цементов / Технологии бетонов, 2014. №2. С. 8-11.
- Кузнецова Т.В. Специальные цементы / Т.В. Кузнецова, М.М. Сычев, А.П. Осокин, В.И. Корнеев, Л.Г. Судакас. СПб.: Стройиздат, 1997. 314с.
- Кондрашенков, А.А. Способ получения глиноземистых цементов / А.А. Кондрашенков, Г.И. Залдат. - В сб.: Химические и высокоглиноземистые шлаки, свойства, переработка и применение. - Челябинск, 1969. - С. 12-16.
- Кузнецова Т. В. Химия, состав и свойства специальных цементов / Т.В. Кузнецова, Ю.Р. Кривобородов, С.В. Самченко / Материалы научно-практической конференции «Химия, химическая технология на рубеже тысячелетия». – Томск. – 2000. – No1. – С. 96–98.
- Самченко С.В. Совершенствование свойств глиноземистого цемента и его применение /С.В. Самченко, Т.А. Лютикова, Т.В. Кузнецова, Т.Г. Дудолодова/ Цемент и его применение. 2006. №3, С. 46-48.
- Самченко С.В. Влияние CO₂ на гидратацию алюмоферритов кальция / С.В. Самченко, А.А.

Суворова / Техника и технология силикатов. –2005. – Т.12. – №3-4. С. 31-32.

8. Кривобородов Ю.Р., Кузнецова Т.В. Специальные цементы: уч. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. – 62 с.

9. Кривобородов Ю.Р. Цементные минералы и их твердые растворы минералов / Ю.Р. Кривобородов, С.В. Самченко. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2020. – С. 176.

10. Krivoborodov Y. R. Chemistry composition and properties of sulfated cements / Y. R. Krivoborodov, S.V. Samchenko, T.V. Kouznetsova / American Concrete Institute, ACI Special Publication. – 2018-June (SP 326). – P. 154-161.

11. Кривобородов Ю.Р. Цементы с повышенной коррозионной стойкостью / Ю.Р. Кривобородов, П.М. Верещагин, С.В. Самченко, Е.Н. Анпилогова / Геология, бурение, разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. Науч.-техн. сб. – М.: ООО «ИРЦ Газпром». – 2004. – №4 – С. 8-16.

12. Самченко С.В. Влияние дисперсности расширяющегося компонента на свойства цементов. / С.В. Самченко, Д.А. Зорин / Техника и технология силикатов. –2006. – Т.13. – №2 - С. 2-7.

13. Андреев, В.В. Высокоглиноземистый цемент на основе побочных продуктов глиноземного производства / В.В. Андреев, В.И. Конев, В.М. Сизяков / Цемент, 1979. - № 11. - С. 14-15.

14. Бурлов, И.Ю. Получение алюминатных и алюмоферритных клинкеров в печном агрегате плазменного типа. / И.Ю. Бурлов, Ю.А. Бурлов, Ю.Р. Кривобородов. / Цемент и его применение, 2002. - №6. - С. 25-28

15. Осокин А.П. Новые специальные цементы. Производство и применение. / А.П. Осокин, Ю.Р. Кривобородов / Заводская лаборатория в условиях рыночных отношений. Труды XXI Всероссийского (V Международного) совещания начальников лабораторий цементных заводов. М., 2005. С. 148-155.

16. Абзаев Ю.А. Анализ структурно-фазового состояния моноалюмината кальция / Ю.А. Абзаев Ю.С. Саркисов, Т.В. Кузнецова, С.В. Самченко и др. / Инженерно-строительный журнал. 2014, №3 (47). С. 56-62.

17. Burlov Y.A. Synthesis of special cements using different waste / Y.A. Burlov, I.Y. Burlov, Y.R. Krivoborodov / 13th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC). Madrid, Spain, 2011, P. 59.1-59.4

18. Samchenko S.V. The efficiency of application of physical and chemical methods on the homogeneous dispersion of carbon nanotubes in water suspension / S.V. Samchenko, O.V. Zemskova, I.V. Kozlova // Cement, Wapno, Beton. 2015. №5, С. 322-327.

Трегубов К.Э., Савинков В.И., Сигаев В.Н.

Влияние плазмохимической обработки на химический состав, тепловую историю и кристаллизацию микрошариков из ситаллообразующего стекла

Трегубов Кирилл Эдуардович – студент 2 курс магистратуры кафедры ХТСиС; kirill.tregubov.2018@gmail.com

Савинков Виталий Иванович – к.т.н., ассистент кафедры ХТСиС

Сигаев Владимир Николаевич – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой ХТСиС;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Исследовано влияние процесса сфероидизации порошка стекла на основе литийалюмосиликатной (ЛАС) системы в потоке высокотемпературной плазмы на его кристаллизационные свойства. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) показано, что плазменная обработка приводит к существенному изменению кристаллизационного поведения материала: острый экзотермический пик, характерный для исходного стекла, после обработки порошка в дуге плазматрона существенно размывается, а интенсивность его снижается. Размытие экзотермического пика может быть связано как с улетом оксида лития в микрошариках, так и со структурными изменениями, обусловленными ультрабыстрой закалкой стеклопорошка при его сфероидизации. Ультрабыстрая закалка способствует статистическому распределению нестеклообразующих катионов, в том числе нуклеаторов кристаллизации (TiO_2 и ZrO_2), в результате чего существенно замедляется формирование зародышей кристаллизации и последующий рост кристаллов. Установлено, что содержание Li_2O в результате сфероидизации снижается на 10%, что также может оказать некоторое воздействие на кристаллизационные процессы, причины резкого замедления которых в микрошариках будут выяснены в последующих работах с применением методов XANES/EXAFS спектроскопии и определением статистики расстояний Ti-Ti и Zr-Zr в исходном стекле и в микрошариках.

Ключевые слова: литиевоалюмосиликатное стекло, ситалл, плазматрон, микрошарики, кристаллизация.

The effect of plasma-chemical treatment on the chemical composition, thermal history, and crystallization of glass-ceramic microspheres

Tregubov K.E., Savinkov V.I., Sigaev V.N.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The influence of the spheroidization process of lithium aluminosilicate (LAS) system-based glass powder in a high-temperature plasma flow on its crystallization properties has been studied. Differential scanning calorimetry (DSC) has shown that plasma treatment leads to a significant change in the crystallization behavior of the material: the sharp exothermic peak characteristic of the initial glass becomes significantly broader after plasma torch treatment, and its intensity decreases. Accordingly, the crystallization ability of the microspheres is drastically reduced compared to the original powder. The broadening of the exothermic peak may be attributed to both the loss of lithium oxide in the microspheres and structural changes caused by the ultra-rapid quenching of the glass powder during spheroidization. Ultra-fast quenching promotes a statistical distribution of non-glass-forming cations, including crystallization nucleators (TiO_2 and ZrO_2), which significantly slows down the formation of crystallization nuclei and subsequent crystal growth. It has been established that the Li_2O content decreases by 10% as a result of spheroidization, which also causes some changes in the crystallization processes. The reasons for the sharp slowdown in crystallization processes in the microspheres will be investigated in subsequent studies using XANES/EXAFS spectroscopy and by analyzing the distance statistics of Ti-Ti and Zr-Zr pairs in the initial glass and the microspheres.

Key words: lithium aluminosilicate glass, glass-ceramic, plasmatron, microspheres, crystallization.

Введение

Стекла на основе системы $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (ЛАС) позволяют получать ситаллы с уникальной совокупностью свойств. ЛАС ситаллы сочетают в себе оптическую прозрачность, высокую механическую прочность, широкий диапазон рабочих температур, и околонулевой термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) [1]. По этим причинам ЛАС ситаллы востребованы в самых различных областях науки и техники. Они применяются в производстве варочных панелей, зеркал для телескопов, лазерных гироскопов, в аэрокосмической промышленности и др. Термостабильность и прозрачность ЛАС ситаллов открывают перспективы для использования в интегральной оптике, в частности, для создания лазерных канальных волноводов и термостойких оптических схем.

Кристаллизация стекла представляет собой сложный процесс, зависящий от химического состава, геометрии изделия, состояния поверхности, гранулометрического состава стеклопорошков, а также от теплового прошлого. Сложность исследований кристаллизации стеклопорошков, подвергнутых плазменной сфероидизации, связана с двумя причинами: во-первых, возможными изменениями химического состава в процессе плазменной обработки; во-вторых, тепловым прошлым стекла, связанным с экстремально высокими скоростями охлаждения расплава в плазматроне при температуре плазмы порядка 6000°C . Такие высокотемпературные условия обработки принципиально отличаются от традиционных методов термообработки стекла, что требует особого подхода к анализу процессов кристаллизации в данном случае.

Одной из востребованных областей применения ЛАС ситаллов могут стать микрошарики для создания нового типа температурных датчиков на базе микрорезонаторов с модами шепчущей галереи. Благодаря способности плазмохимического метода формировать частицы практически идеальной сферической формы, микрошарики нашли широкое применение в локальной лучевой терапии онкологических заболеваний [2, 3]. Ультрабыстрое охлаждение позволяет получать в аморфизированном состоянии вещества нестеклообразующих составов и достигать очень высоких значений показателя преломления, например, методом лазерной левитации [4], что может быть востребовано в микрооптике.

Оптические микрорезонаторы с модами шепчущей галереи, в которых свет локализуется за счёт полного внутреннего отражения от поверхности, были успешно реализованы на основе иттриево-алюмосиликатного (ИАС) стекла, легированного ионами лантаноидов [5]. Однако такие резонаторы подвержены тепловым флуктуациям из-за теплового расширения стеклянной матрицы. Решением этой проблемы может стать использование микрошариков из литиево-алюмосиликатного (ЛАС) ситалла, которые обладают почти нулевым коэффициентом теплового расширения (ТКЛР).

Экспериментальная часть

Объектом исследования является ЛАС стекло, состав которого включает (масс, %): 52,77 SiO₂; 23,26 Al₂O₃; 4,75 Li₂O; 9,9 P₂O₅; 1,18 MgO; 0,49 ZnO; 0,29 CaO; 1,72 BaO; 2,37 TiO₂; 1,58 ZrO₂; 0,69 As₂O₃; 0,99 Sb₂O₃. Выбранный состав позволяет получение ультранизких значений ТКЛР [6]. Синтез ЛАС стекла проводили в электрической печи при температуре 1600 °С в корундовом тигле с выдержкой 4 ч. Для приготовления шихты использовали реактивы категорий х.ч. и о.с.ч. Полученный расплав выливали в предварительно нагретую металлическую форму, после чего образцы отжигали при температуре 630 °С в течение 10 ч с последующим охлаждением вместе с печью. Плотность стекла определена гидростатическим взвешиванием и составила $\rho = 2,46$ г/см³. Коэффициент пропускания полученного стекла составляет 90%, ТКЛР = $47,7 \cdot 10^{-7}$ К⁻¹ в температурном диапазоне -100 – 500 °С. Предварительно отождённое стекло измельчали в истирателе с корундовыми дисками до получения определённого размера частиц ($d < 100$ мкм). Тонкий помол осуществлялся с помощью мельницы-ступки Fritsch Pulverisette 2 и планетарной шаровой мельницы Retsch PM 100. Для фракционирования использовали метод мокрого рассева на ситовом анализаторе Retsch AS 200 basic с набором сит 90, 64 и 32 мкм. Последующую сфероидизацию проводили с фракцией 32-64 мкм, потому что частицы менее 20 мкм склонны к возгонке в плазменном потоке, тогда как для обработки более крупных фракций требуется значительное увеличение мощности плазмотрона. С помощью лазерного анализатора Mastersizer

определен средний размер частиц, который составил 23 мкм.

Для изготовления микрошариков полученный порошок был подвергнут плазмохимической обработке при температуре аргоновой дуги в диапазоне 6000-8000 °С. Для контроля качества полученных микрошариков (рис. 1) была использована оптическая микроскопия (микроскоп ЛабоМет-4).

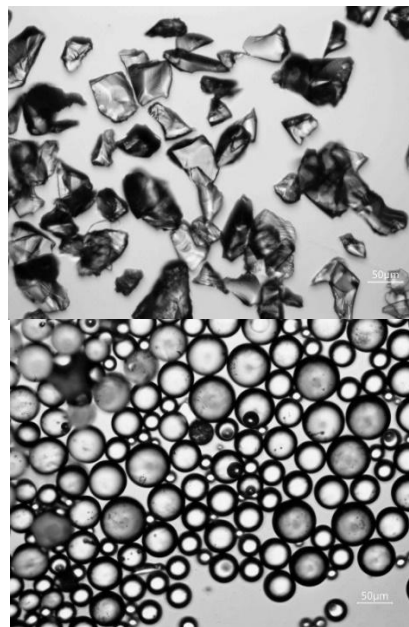


Рис.1. Порошок ЛАС стекла до сфероидизации (слева) и после (справа)

На рис. 3 представлены кривые ДСК порошков исходного стекла и микрошариков. Для исходного стеклопорошка наблюдается характерный для ситализующихся стекол острый экзотермический пик. Для микрошариков экзотермический пик смещается на 40 °С в сторону более высоких температур и обладает меньшей интенсивностью. Это может быть связано как с улетом компонентов при плазмохимической обработке, так и с влиянием теплового прошлого стекла — совокупности предшествующих термических воздействий, приводящих к существенной перестройке структуры ближнего порядка. В результате такой перестройки снижается кристаллизационная способность стекла по сравнению с исходным образцом, что и проявляется в изменении характера экзотермического эффекта. Интервал стеклования в исходном стеклопорошке выражен четко, что позволяет определить температуру стеклования T_{g1} методом касательных. В случае микрошариков наблюдается обратная ситуация: интервал стеклования проявляется слабо, что затрудняет определение T_{g2} . Вероятно, эти различия связаны с релаксацией внутренних напряжений.

Для исследования влияния плазмохимической обработки на химический состав стекла, был проведен химический анализ стекла при помощи оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой.

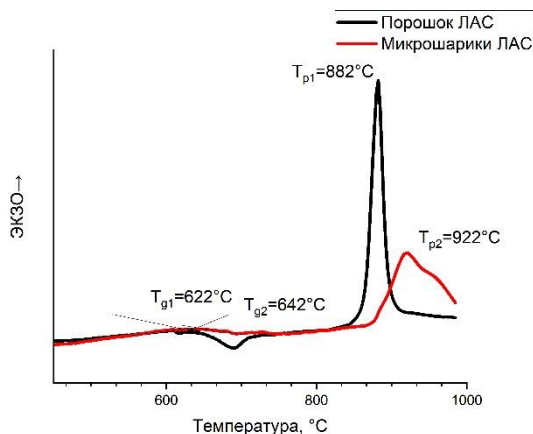


Рис.2. Кривая ДСК порошка и микрошариков ЛАС стекла

Концентрация Li_2O в стеклопорошке и микрошариках снижается с $4,368 \pm 0,054$ мас. % до $3,927 \pm 0,075$ мас. % соответственно, это значит, что содержание Li_2O снизилось на 8% из-за улёта компонентов при варке и дополнительно снизилось на 10% после плазмохимической сфероидизации по сравнению с исходным порошком стекла.

Заключение

Исследовано влияния плазмохимической сфероидизации на кристаллизационные свойства литийалюмосиликатного стекла. Было установлено, что обработка в высокотемпературной плазме приводит к значительным изменениям в поведении материала при кристаллизации. Методом ДСК показано, что после плазмохимической обработки острый экзотермический пик, характерный для исходного стекла, существенно размывается, а его интенсивность снижается, что свидетельствует о резком уменьшении кристаллизационной способности полученных микрошариков по сравнению с исходным порошком. Наблюдаемые изменения могут быть обусловлены двумя основными факторами: во-первых, уменьшением содержания Li_2O примерно на 10% из-за улёта компонентов при плазменной обработке, что неизбежно влияет на кинетику кристаллизационных процессов; во-вторых, структурными изменениями, вызванными ультрабыстрой закалкой в плазмотроне,

которая может приводить к статистическому перераспределению катионов, включая нуклеаторы кристаллизации TiO_2 и ZrO_2 , что в свою очередь замедляет образование зародышей и последующий рост кристаллов. Для точного определения механизмов подавления кристаллизации в микрошариках необходимы дальнейшие исследования с применением методов XANES/EXAFS спектроскопии, а также детальный анализ межатомных расстояний Ti–Ti и Zr–Zr в исходном стекле и после плазмохимической обработки. Полученные результаты будут использованы в разработках новых функциональных материалов на основе ЛАС ситаллов, в том числе, для температурных датчиков с модами шепчущей галереи, в медицине, а также в области аддитивных технологий.

Измерения химического состава выполнены в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Список литературы

1. Hartmann P., Jedamzik R., Carre A., et al. Glass ceramic ZERODUR®: Even closer to zero thermal expansion: a review, part 1 // J. Astron. Telesc. Instrum. Syst. 2021. V. 7. No. 2. P. 020901.
2. Bortot M. B., Prastalo S., Prado M. Production and characterization of glass microspheres for hepatic cancer treatment // Procedia Materials Science. 2012. V. 1. P. 351 – 358.
3. Атрощенко Г. Н., Сигаев В. Н. Стеклообразные микрошарики и их применение в ядерной медицине (обзор) // Стекло и керамика. 2015. № 11. С. 3 – 12.
4. Masuno A., Inoue H. High refractive index of 0.30 La_2O_3 –0.70 Nb_2O_5 glass prepared by containerless processing // Applied physics express. – 2010. – Т. 3. – №. 10. – С. 102601.
5. Walo-Martín D., Paz-Buclatin F., Rios S., et al. Temperature sensing with Nd^{3+} doped YAS laser micro-resonators // Appl. Sci. 2021. V. 11, No. 3. P. 1117.
6. Патент № 2569703 С1 Российская Федерация, МПК C03C 10/12 (2006.01). Способ получения оптического ситалла: № 2014124965/03: заявл. 19.06.2014; опубл. 27.11.2015 / Сигаев В.Н., Савинков В.И., Строганова Е.Е., Игнатов А.Н. – 9 с.

УДК 691.3

Тхет Наинг Мьинт, Хтет Паинг Аунг, Кривобородов Ю.Р.

Свойства коррозионностойких цементов для морских сооружений

Тхет Наинг Мьинт - докторант 1-го года обучения факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: phaummyint.mgwe@gmail.com

Хтет Паинг Аунг - аспирант 1-го года обучения факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: htetpaingaug70792@gmail.com

Кривобородов Юрий Романович – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; e-mail: ykriv@rambler.ru

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Представлены результаты исследования структуры твердеющего портландцемента с добавками сульфатированных клинкеров. Разработаны составы композиционных вяжущих с сульфатированными добавками (САК, САФК и СФК), и изучены их свойства. Установлено, что композиционные сульфатированные цементы при твердении в морской воде характеризуется высокой прочностью и малой пористостью.

Ключевые слова: портландцемент, сульфоалюмоферритный цемент, сульфоферритный цемент, сульфоалюмоферритный цемент, гипс, сульфат натрия, морская вода, прочность, пористость

Properties of corrosion-resistant cements for marine structures

Thet Naing Myint, Htet Paing Aung, Krivoborodov Yu.R.

¹D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia

The results of investigation of the structure of hardening Portland cement with sulphated clinker additives are presented. The compositions of composite binders with sulphated additives (SAC, SAFC and SFC) have been developed and their properties have been studied. It has been established that composite sulfated cements are characterised by high strength and low porosity when hardening in sea water.

Keywords: portland cement, sulfoaluminoferrite cement, sulfoferrite cement, sulfoaluminoferrite cement, gypsum, sodium sulfate, seawater, strength, porosity

Введение

Гражданские сооружения обычно потребляют большую часть природных ресурсы, добываемые с планеты, в которой бетон представляет собой самую большую причину этого потребления. Поэтому большой интерес был направлен на замену традиционных компонентов бетонной конструкции новым материалом с целью повышения ее долговечности [1-4]. В химии, физике и механике хорошо задокументировано, что производство бетона с использованием наноматериалов приводит к получению гораздо более твердого и дешевого бетона, который может улучшить механические и физические свойства бетона. В последнее время смешивание бетона с наноматериалами в качестве добавок может улучшить характеристики бетона благодаря их свойствам на сверхтонком уровне, поскольку они обладают двумя основными преимуществами; (i) заполнение пустот между зернами цемента, действуя как эффект наполнителя, создавая более плотную микроструктуру. Кроме того, наноматериалы обладают свойством пуццолановой активности и (ii) улучшают сцепление между заполнителем и цементной пастой.

Устойчивость цементного камня к воздействию агрессивных растворов зависит от пористости образцов. Исследования показали, что карбонизация цементного камня приводит к заполнению пор кристаллами CaCO_3 , что снижает его проницаемость и прочность [5-7].

Воздействие карбонатной среды на цементный камень усиливается сульфат-ионами. Проблемы сульфатной коррозии включают проблему позднего

образования этtringита в затвердевшем цементном камне. Такое замедленное образование возможно за счет взаимодействия и перекристаллизации гидроалюминатов кальция с ионами SO_4^{2-} , адсорбированными в фазах CSH. В образцах сульфатированных цементов этtringит сохраняет постоянную стабильность в структуре цементного камня, и поэтому образование вторичного этtringита во внутренних слоях образца не происходит. Чтобы определить стабильность сульфатированного цементного камня, исследователи исследовали образцы, отвержденные в карбонатных и карбонатно-сульфатных средах. В аналогичном исследовании изучался устойчивый к сульфатам портландцемент, чтобы сравнить их стабильность [8-12].

Целью работы является разработка составов цементов с повышенной коррозионной стойкостью на основе сульфотированных клинкеров и исследование их свойств.

Экспериментальная часть

На первом этапе работы исследовались строительно-технические свойства цементов на основе сульфатированного клинкера: нормальная плотность, сроки схватывания и прочность при изгибе и сжатии образцов, твердевших в воде и в морской воде. Исследовались прочность при изгибе и сжатии цементов, хранившихся в воде и в морской воде.

Образцы на основе цемента с удельной поверхностью $300 \text{ м}^2/\text{кг}$ в течение 1 суток с момента затворения твердели в формах в воздушно-влажных условиях, затем в воде. По истечении 7 суток с момента затворения часть образцов продолжала твердеть в воде, а часть – помещалась в морскую воду.

Исследуемые составы означаются как С-1 (95% ПЦ + 5% Гипс), С-2 (86% ПЦ + 7% САФК + 7% Гипс), С-3 (86% ПЦ + 7% САК + 7% Гипс), С-4 (86% ПЦ + 7%

СФК + 7% Гипс). Результаты определения прочности цементов с удельной поверхностью 300 м²/кг при изгибе и сжатии представлены в таблице 1.

Таблица 1. Прочность цемента с удельной поверхностью 300 м²/кг при изгибе

Составы	S _{уд.} , м ² /кг	Прочность при изгибе, МПа, при твердении:										
		В воде, сут							В агрессивном растворе, сут			
		1	2	7	28	90	180	360	28	90	180	360
С-1	300	3,2	5,8	7,8	11,6	16,7	21,5	23,7	10,2	8,9	6,6	6,3
С-2	300	3,4	6,4	9,4	13,7	23,4	28,2	31,3	16,9	25,4	34,9	35,6
С-3	300	3,9	7,1	9,8	14,2	22,9	27,8	29,1	15,8	24,6	32,6	32,4
С-4	300	2,6	5,7	7,6	12,1	24,3	30,4	30,5	14,7	27,2	31,2	31,8

Как видно из полученных результатов, цемент на основе сульфатированного клинкера твердеет в воде значительно возрастает, постепенно увеличивая свою прочность при изгибе до 28 суток, после чего наблюдается небольшой сброс прочности.

При твердении в агрессивной среде скорость твердения цемента значительно возрастает, особенно при сжатии. Максимальные прочностные характеристики на основе сульфатированного клинкера наблюдаются при твердении в течение 1 года.

Данное явление можно объяснить тем, что при хранении в агрессивном растворе в затвердевшем цементе быстро увеличивается содержание тригидросульфатоалюмината кальция – эттрингита $C_3A \cdot \bar{S}_3H_{32}$. Пока эттрингит заполняет поры затвердевшего цементного камня, общая пористость затвердевшего цемента уменьшается, а его прочность растет. Однако после заполнения всех пор образующийся эттрингит начинает создавать внутренние напряжения расширения в структуре цементного камня, что приводит к снижению его прочности.

Введение в состав гипса и сульфатированных цементов приводит к заметному увеличению скорости его твердения в чистой воде, что связано, вероятно, с образованием дополнительного количества эттрингита уже на ранних этапах процесса гидратации за счет реакций между компонентами сульфатированных клинкеров и гипсом.

Исследованиями, выполненными с применением физико-химических методов анализа установлено, что в сульфатных средах портландцемент активно взаимодействует с сульфатами среды. Концентрация ионов SO_4^{2-} в растворе снижается, а содержание сульфатов в цементном камне непрерывно

возрастает. Исследования показали, что для портландцемента повышение прочности, особенно резкое к 6 мес твердения, сменяется резким снижением прочности, что свидетельствует о протекающих процессах коррозии. Полученные данные хорошо коррелируются с ранее проведенными исследованиями [13-15].

Для цементов с добавками сульфатированных клинкеров (СФК, САФК, САК) взаимодействие сульфат-ионов с гидратными фазами характерно только в начальные сроки твердения образцов в агрессивных средах (28 сут), а в более длительное время 2 и 3 мес реакция взаимодействия цементов с агрессивными средами затухает. Через 6 изменение концентрации сульфатных растворов практически не изменяется. Это связано с тем, что при гидратации сульфатированных минералов происходит активное связывание гидроксида кальция в гидроферриты и гидроалюмоферриты кальция, тем самым, предотвращается обменная реакция между гидроксидом кальция и щелочным сульфатом, а наличие в структуре клинкерных минералов сульфогрупп обеспечивает образование эттрингитовых фаз на ранней стадии твердения цемента и в дальнейшем дополнительного образования гидросульфатоалюмината не происходит.

Цементы с исследуемыми добавками сульфатированных клинкеров показывают менее интенсивный рост прочности в коррозионной среде, соответственно к 1 году твердения прочность их остается почти без изменения. Для объяснения изменений прочности цементов на основе сульфотированных кленкеров, твердевших в воде и в агрессивном растворе, исследовали общую пористость образцов.

Таблица 2. Пористость сульфатированных цементов с удельной поверхностью 300 м²/кг при изгибе

Составы	S _{уд.} , м ² /кг	Общая пористость, %, при твердении:										
		В воде, сут							В агрессивном растворе, сут			
		1	2	7	28	90	180	360	28	90	180	360
С-1	300	32,8	28,6	15,7	9,6	6,3	5,8	5,6	11,3	14,4	18,1	22,8
С-2		30,5	25,1	12,7	7,2	3,1	2,2	2,1	6,3	2,2	1,9	1,8
С-3		27,7	25,9	13,3	7,5	3,9	2,6	2,3	7,1	2,6	2,3	1,6
С-4		28,4	27,2	13,1	8,2	3,3	2,4	2,2	7,7	2,9	2,2	1,7

На основании изложенного в данном и в предыдущем разделах, можно предположить, что введение сульфатированных цементов и двухводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в состав портландцемента приводит к более быстрому образованию этtringита $\text{C}_3\text{A}\hat{\text{S}}\text{H}_3\text{2}$ в цементном камне, вследствие чего пористость цементного камня уменьшается, а его прочность при изгибе и сжатии увеличивается. Хранение образцов в агрессивном растворе также приводит к более быстрому образованию этtringита, заполнению пор растущими кристаллами и, как следствие, к снижению пористости цементного

камня. Однако, после заполнения свободного объема пор, продолжающиеся образование и рост кристаллов этtringита вызывают внутренние напряжения в структуре материала, что приводит к некоторому увеличению его пористости и падению прочности.

Повышению коррозионной стойкости камня также обусловлено уменьшением пористости цементного камня, особенно резкое уменьшение наблюдается у цементов с повышенной дозировкой гипсового камня. Результаты исследования хорошо согласуются с ранее выполненными исследованиями [16-18].

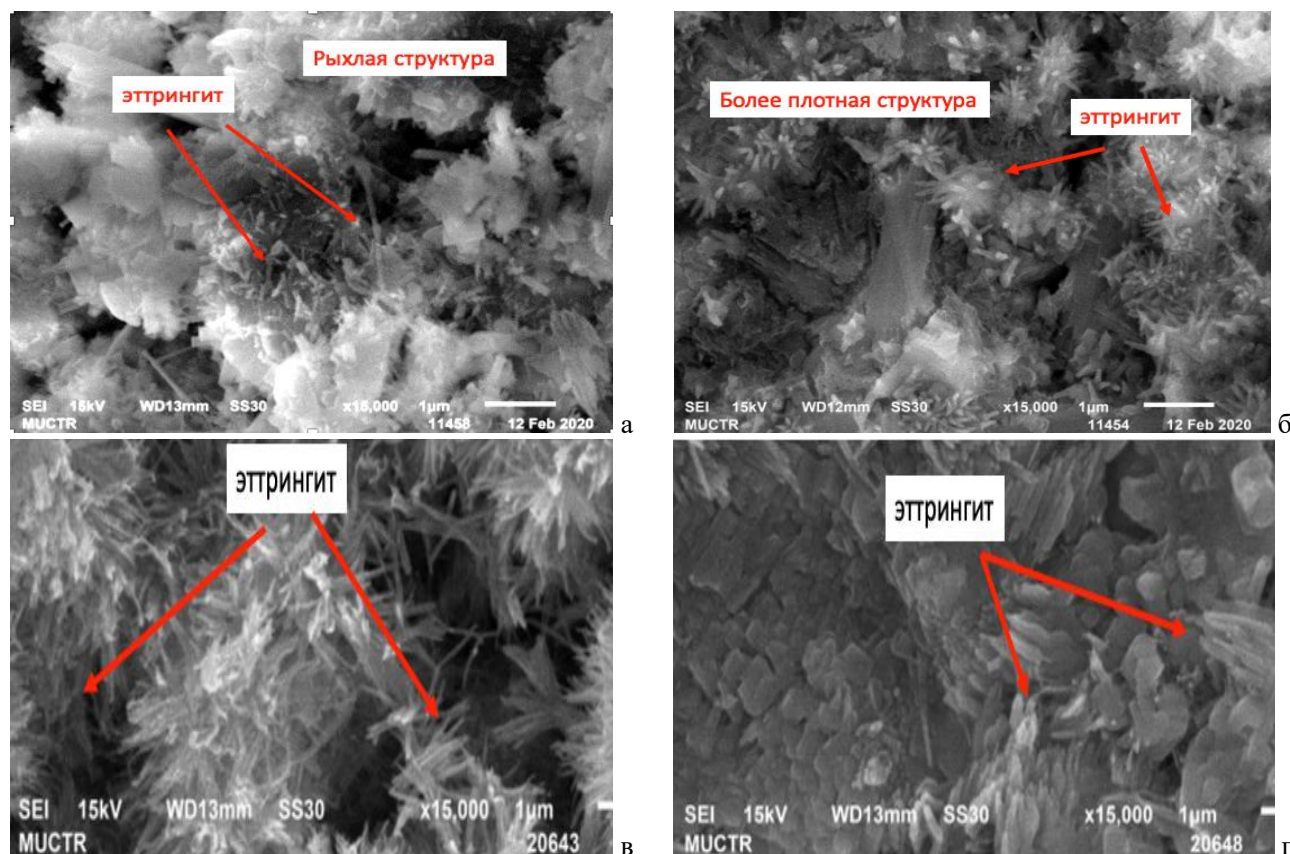


Рис.1 Влияние вида сульфатированных клинкеров на структуру ПЦ, твердевшего 28 сут. при твердении морской воды

Портландцемент: а – Г-5, б – С-2 (86% ПЦ + 7% САФК + 7% Гипс), в – С-3 (86% ПЦ + 7% САК + 7% Гипс), г – С-4 (86% ПЦ + 7% СФК + 7% Гипс). Увеличение $\times 15\,000$

Заключение

Установлено, что прочность цементного камня, твердевшего в агрессивном растворе существенно выше, чем при твердении в воде, что предопределяет перспективность использования цементов с добавкой сульфатированных клинкеров для создания коррозионностойких бетонов.

Установлено, что проникновение сульфат-ионов в цементный камень композиционного цемента после 30 сут останавливается, т.е. между цементным камнем и агрессивным раствором устанавливается химическое равновесие, что согласуется с ранее опубликованными данными другими учеными и не противоречит им. Повышению коррозионной стойкости камня также обусловлено уменьшением пористости цементного камня, особенно резкое

уменьшение наблюдается у цементов с повышенной дозировкой гипсового камня.

Список литературы

- Осокин, А. П. Технология получения и свойства особокоррозионностойкого цемента / А.П. Осокин, З.Б. Энтин, И.С. Пушкарёв / Цемент и его применение. – 2001. – № 6. – С.17–19.
- Кузнецова Т. В. Химия, состав и свойства специальных цементов / Т.В. Кузнецова, Ю.Р. Кривобородов, С.В. Самченко / Материалы научно-практической конференции «Химия, химическая технология на рубеже тысячелетия». – Томск. – 2000. – №1. – С. 96–98.
- Осокин, А.П. Модифицированный портландцемент / А.П. Осокин, Ю.Р. Кривобородов, Е.Н. Потапова. – М: Стройиздат. –1993. – С. 328.

4. Самченко, С.В. Сульфатированные алюмоферриты кальция и цементы на их основе / С.В. Самченко / М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2004. 120 с.
5. Тхет Наинг Мьинт. Влияние добавки сульфоалюмоферритного клинкера на свойства портландцемента / Тхет Наинг Мьинт, Хан Тао Ко, Зо Е Мо У, Ю. Р. Кривобородов / Инновационные материалы и технологии: Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, – Минск: БГТУ, 2021. – С. 572-575.
6. Осокин А. П. Сульфожелезистые цементы и их свойства / А.П. Осокин, Ю.Р. Кривобородов / Труды Московского химико-технологического института имени Д. И. Менделеева. – 1985.-Вып. 137. – С. 23–29.
7. Самченко, С.В. Влияние дисперсности шлакового компонента на свойства шлакопортландцемента / С.В. Самченко, О.В. Земскова, И.В. Козлова // Техника и технология силикатов. –2016. – Т.23. – №2 - С. 19-23.
8. Осокин А. П. Свойства расширяющихся цементов и их применение / А.П. Осокин, Ю.Р. Кривобородов / Цемент и его применение. – 2004. – №6. – С. 43–46.
9. Krivoborodov Y.R. Structure formation of cement paste at hydration of sulphoferrite cements / Y.R. Krivoborodov, S.V. Samchenko // 12th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC). Montreal, Canada. – 2007. – P. 1006.
10. Самченко С.В. Влияние дисперсности глиноземистого шлака и сульфоалюминатного клинкера на формирование структуры цементного камня. / С.В. Самченко, Д.А. Зорин, И.В. Борисенкова / Техника и технология силикатов. –2011. – Т.18. – №2 - С. 12-14.
11. Самченко С.В. Влияние дисперсности расширяющегося компонента на свойства цементов. / С.В. Самченко, Д.А. Зорин // Техника и технология силикатов. –2006. – Т.13. – №2 - С. 2-7.
12. Гусев Б.В. Технология портландцемента и его разновидностей / Б.В. Гусев, Ю.Р. Кривобородов, С.В. Самченко // Учебное пособие. Нац. исследоват. Моск. гос. строит. ун-т. – М., НИУ МГСУ, 2016. – 112 с.
13. Самченко С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня / С.В. Самченко / Монография. 2-е издание. Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, - 2020, 288 с.
14. Самченко С.В. Управление свойствами цементной пасты при ее модифицировании предварительно гидратированной цементной суспензией / С.В. Самченко, Е.С. Егоров // Техника и технология силикатов. –2021. – Т.28. – №2 - С. 54-58.
15. Ларсен О.А. Влияние тонкодисперсных материалов на самоуплотняемость бетонной смеси / О.А. Ларсен, С.В. Самченко, К.С. Стенечкина, Д.Г. Алпацкий // Техника и технология силикатов. –2023. – Т.30. – №3 - С. 217-229.
16. Тхет Наинг Мьинт. Свойства сульфоалюмоферритных цементов при твердении в агрессивных растворах / Тхет Наинг Мьинт, Тхет Паинг Аунг, Ю.Р. Кривобородов // Международного Конгресса молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ-2020". – С. 108-110.
17. Кривобородов Ю.Р., Кузнецова Т.В. Специальные цементы: уч. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. – 62 с.
18. Samchenko S.V. Minerals of expansive and non-shrinkage sulfomineral cements / S.V. Samchenko, D.A. Zorin, Y.R. Krivoborodov // Matec web of conferences. – 2017. Т.106, DOI: 10.1051/mateconf/201710603006 SPbWOSCE

УДК 666.972.165

Урбанов А.В., Потапова Е.Н.

Снижение клинкер фактора в цементах при использовании добавок модификаторов

Урбанов Андрей Витальевич - аспирант 3 курса факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, andreiusurb@gmail.com;

Потапова Екатерина Николаевна - д.т.н., профессор, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов.

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», Москва, Россия 125047, Москва, Миусская пл., д. 9.

Изучено влияние добавок модификаторов с различной химической основой на прочностные характеристики бетонных смесей на основе двух типов цемента. В результате проведенной работы показано, что модифицирующие добавки положительно влияют на прочность цементов с минеральными добавками, а также при совместном применении тонкомолотого металлургического шлака и цементов класса ЦЕМ I. Установлено, что применение данных добавок позволяет снизить количество цемента в составе бетонных смесей без потери эксплуатационных характеристик, тем самым уменьшив количество выбрасываемого углекислого газа в атмосферу.

Ключевые слова: цемент, активные минеральные добавки, модификаторы свойств цемента, прочностные характеристики, углекислый газ, клинкер фактор.

Application of the taguchi method in the study of the effect of cement quality improversUrbanov A.V.¹, Potapova E.N.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

The effect of additives of modifiers with different chemical bases on the strength characteristics of concrete mixtures based on two types of cement is studied. As a result of the work carried out, it was found that the introduction of modifier additives has a positive effect on the strength of cements with mineral additives, as well as with the combined use of finely ground metallurgical slag and CEM I class cements. It has been found that the use of these additives makes it possible to reduce the amount of cement in concrete mixtures without loss of performance, thereby reducing the amount of carbon dioxide emitted into the atmosphere.

Keywords: cement, active mineral additives, cement property modifiers, strength characteristics, carbon dioxide, clinker factor.

Введение

Актуальной задачей для многих промышленных объектов на сегодняшний день является снижение количества выбрасываемого в атмосферу углекислого газа. Президентом Российской Федерации был издан указ, в тексте которого говорится о том, что все предприятия к началу 2060 г. должны стать углерод нейтральными [1]. Так, уже с 2023 г. в России действует реестр по отчетности предприятий, которые выбрасывают в атмосферу углекислый газ в объеме, превышающем 150 тыс. тонн в год. С 1 июля 2025 г. под отчетность начнут попадать предприятия, выбрасывающие 50 тыс. тонн углекислого газа в год.

Одним из крупнейших видов деятельности, в ходе которого вырабатывается огромное количество CO₂, является цементное производство. На мировой арене уже давно существует тренд на снижение количества выбрасываемого парникового газа, путем уменьшения клинкер фактора в цементе [2]. Этот процесс означает снижение доли клинкера в цементе, путем его замещения различными минеральными добавками. Наиболее популярными материалами, используемыми при изготовлении цемента, являются известняки, а также различные кремний содержащие компоненты, такие как металлургические шлаки, золы-уносы, пуццоланы, микрокремнезем и т. п. Для достижения необходимых эксплуатационных характеристик, такие цементы подвергаются увеличенному по времени процессу помол, что приводит к увеличению их удельной

поверхности, что негативно сказывается в последствии на водопотребности бетонных смесей. Этот фактор негативно сказывается на прочностных характеристиках бетона, а также на его морозостойкости [3].

Решением данной проблемы может являться применение различных добавок модификаторов, которые вводятся в состав бетонной смеси с водой затворения, либо с пластифицирующей добавкой. По своей химической природе данный тип добавок схож с интенсификаторами помола: основой выступают различные высокополярные соединения на основе этаноламинов, алкилэтаноламинов и изопропаноламинов. Использование данных веществ и их комбинация позволяет изменять процессы твердения цемента, увеличивая степень гидратации клинкерных минералов [4,5].

Применение той или иной основы добавки модификатора зависит от множества факторов: минералогический состав цемента, тип его производства, использование различных минеральных добавок [6].

Таким образом, целью данной работы является изучение влияния добавок модификаторов на свойства цементов с различными минеральными добавками, а также снижение клинкер фактора в цементе при их использовании.

Экспериментальная часть

В данной работе для исследования влияния добавок модификаторов использовали два цемента:

ЦЕМ I 52,5 Н «Новогуровский» и ЦЕМ I 42,5 Н «Пролетарий» химический и минералогический состав которых представлены в табл. 1 и 2. Также

использовали тонкомолотый металлургический шлак (ТМШ) производства Новолипецкого металлургического комбината.

Таблица 1 – Химический состав цементов

Материал	Содержание оксидов, мас. %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃	Cl ⁻
ЦЕМ I 52,5 Н «Новогуровский»	21,62	5,04	3,70	66,70	1,26	0,61	5,09	0,01
ЦЕМ I 42,5 Н «Пролетарий»	20,21	4,59	4,28	64,48	1,02	0,78	2,91	0,017
ТМШ	33,83	10,71	0,39	36,59	10,87	1,24	2,56	-

Таблица 2 – Минералогический состав клинкеров

Тип цемента	Содержание клинкерных минералов, мас. %			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
ЦЕМ I 52,5 Н «Новогуровский»	66,0	12,0	7,0	11,0
ЦЕМ I 42,5 Н «Пролетарий»	65,3	13,2	5,0	13,4

Как видно из представленных данных, основным различием между двумя цементами (с минералогической точки зрения) является количество C₃A и C₄AF. Отличия составляют по 2%.

В качестве крупного заполнителя для приготовления бетонной смеси использовали гранитный щебень фракции 5–20 с карьера «Большой массив». В качестве мелкого заполнителя использовали Богаевский песок.

В качестве пластификаторов использовали добавку SikaPlast-2089 LF на основе поликарбоксилатных эфиров различной длины и разветвленности боковых цепей. Состав модификаторов свойств подбирался на основании метода Тагути. Подробная методика подбора была описана в предыдущей работе [7]. В работе

использовали один тип добавки, повышающей прочность цемента на основе комбинации изопропаноламинов и карбогидратов. Все испытания между сериями добавок проводили при строго фиксированном водоцементном отношении В/Ц, чтобы избежать изменение прочности, связанное с этим фактором.

Определение характеристик бетонной смеси проводили в соответствии с ГОСТ 10181–2014 [8].

В работе было изучено влияние дозировки используемого модификатора свойств на свойства бетона с применением цементов ЦЕМ I 52,5 Н «Новогуровский» и ЦЕМ I 42,5 Н «Пролетарий», а также при их совместном использовании с ТМШ. Базовый состав бетонной смеси, использующийся в работе, представлен в табл. 3.

Таблица 3 – Базовые составы бетонной смеси на 1 м³

Со- ста- в	Це- мент, кг	Т М Ш, кг	Во- да, кг	Ще- бень , кг	Пе- сок , кг	Пласти- фикатор*, %
ЦЕМ I 52,5 Н «Новогуровский» + ТМШ						
1	300	30	180	930	930	1,4
ЦЕМ I 42,5 Н «Пролетарий» + ТМШ						
2	300	30	180	930	930	1,4
ЦЕМ I 42,5 Н «Пролетарий»						
3	330	-	180	930	930	1,4

* расчет количества пластификатора проводился от массы вяжущих материалов (цемент + ТМШ)

Бетонную смесь приготавливали на основании табл. 3. Это являлось контрольным составом, с которым проводили дальнейшие сравнения эффективности работы добавки модификатора. Далее готовили бетонные смеси такого же состава, но с добавлением модификатора в различных дозировках. В работе были изучены следующие дозировки: 0,02, 0,03, 0,05, 0,1 и 0,2 % от массы цемента. Бетонные

смеси проверяли на сохраняемость, чтобы оценить влияние добавки на реологические характеристики бетонной смеси, а также измеряли показания плотности. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Как видно из полученных данных, добавление модификатора свойств увеличивает сохраняемость бетонной смеси пропорционально его введению в

состав. Однако стоит отметить, что увеличение дозировки сначала приводит к росту плотности бетонной смеси, а затем к ее снижению. Данный эффект можно объяснить тем, что применяемые в

составе добавки изопропаноламины способствуют повышению воздухововлечения смеси. Причем эффект увеличивается с удлинением радикалов амина.

Таблица 4 – Реологические характеристики бетонных смесей с использованием добавки модификатора

Состав	Модификатор, %	Осадка конуса 5 мин, см	Осадка конуса 60 мин, см	Плотность бетонной смеси, кг/м ³
ЦЕМ I 52,5 Н «Новогуровский» + ТМШ				
1.1	0	20,5	13,0	2350
1.2	0,02	21,5	14,5	2360
1.3	0,03	22,0	15,0	2370
1.4	0,05	22,0	15,0	2365
1.5	0,10	21,6	16,0	2355
1.6	0,20	20,5	16,0	2240
ЦЕМ I 42,5 Н «Пролетарий» + ТМШ				
2.1	0	19,5	18,0	2320
2.2	0,02	18,5	21,0	2320
2.3	0,03	17,0	20,0	2320
2.4	0,05	18,0	21,0	2330
2.5	0,10	17,5	19,5	2344
2.6	0,20	17,5	20,0	2330
ЦЕМ I 42,5 Н «Пролетарий»				
3.1	0	17,5	18,5	2370
3.2	0,02	18,0	20,5	2360
3.3	0,03	18,5	20,0	2360
3.4	0,05	18,0	20,0	2370
3.5	0,10	18,5	20,5	2380
3.6	0,20	19,0	20,5	2370

Как видно из полученных данных, добавление модификатора свойств увеличивает сохраняемость бетонной смеси пропорционально его введению в состав. Однако стоит отметить, что увеличение дозировки сначала приводит к росту плотности бетонной смеси, а затем к ее снижению. Данный эффект можно объяснить тем, что применяемые в

составе добавки изопропаноламины способствуют повышению воздухововлечения смеси. Причем эффект увеличивается с удлинением радикалов амина.

Данные по прочностным характеристикам изученных образцов добавок модификаторов в виде процентного отношения прироста прочности при сжатии наглядно представлены на рис. 1, 2.

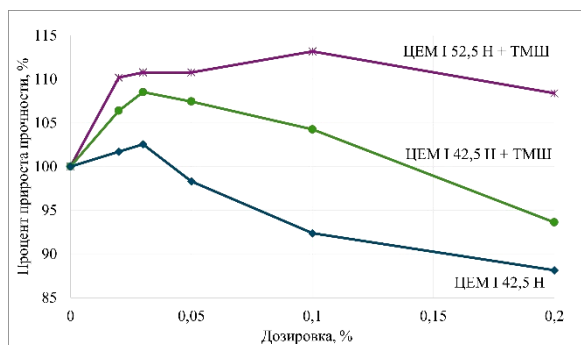


Рис. 1 Изменение прочности цементов при сжатии в возрасте 1 сут в присутствии добавки модификатора

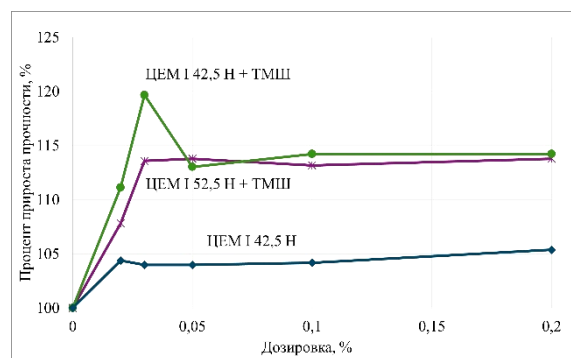


Рис. 2 Изменение прочности цементов при сжатии в возрасте 28 сут в присутствии добавки модификатора

Анализируя полученные зависимости, можно сделать следующие заключения:

1) В возрасте 1 сут повышение прочности наблюдается при введении в состав модификатора для состава ЦЕМ I 52,5 Н «Новогуровский» + ТМШ, причем максимальный прирост (+ 13 %) наблюдается при введении 0,1 % добавки, дальнейшее увеличение содержания добавки (в исследуемом диапазоне) не приводит к сильному снижению прочности на сжатие. Для состава ЦЕМ I 42,5 Н «Пролетарий» + ТМШ, максимальный прирост (+ 9 %) составляет при введении 0,03 % добавки. Дальнейшее увеличение содержания добавки приводит к заметному снижению прочности (ниже контрольного образца). Аналогичная ситуация наблюдается на составе ЦЕМ

I 42,5 Н «Пролетарий», где прирост 3 % наблюдается при введении только 0,03 % добавки модификатора.

2) В возрасте 28 сут увеличение дозировки свыше 0,03 % не приводит к увеличению прочности, причем это характерно для всех составов. Наибольший прирост в 20 % характерен для состава ЦЕМ I 42,5 Н «Пролетарий» + ТМШ при введении 0,03 %, после увеличения содержания добавки прирост по прочности составляет около 15 %. Введение добавки в состав на основе ЦЕМ I 42,5 Н «Пролетарий» дает небольшой прирост по прочности, равный 3–5 %.

Увеличение прочности бетона в ранние сроки твердения можно объяснить тем, что входящие в состав добавки компоненты влияют на ускорение процессов гидратации. Так, за счет получения хелатных комплексов с ионами Ca^{2+} и Al^{3+} увеличивается скорость образования этtringита и его дальнейшая перекристаллизация в моносulfат кальция, а также увеличивается основность раствора в поровом пространстве и последующим образованием высокоосновных гидросиликатов кальция. Увеличение прочностных характеристик в поздние сроки твердения связано с образованием хелатных комплексов с ионами Fe^{3+} , благодаря чему происходит растворение железосодержащих минералов и увеличение свободной поверхности, что приводит к более полной гидратации C_3S и C_2S . Более подробный механизм действия добавок модификаторов был описан ранее [9].

Кроме того, при сравнении составов 2.3 и 3.3 (по табл. 4) можно отметить, что прочностные характеристики выше в среднем на 10–15 % там, где часть цемента замещено активной минеральной добавкой. Следовательно, применение такой добавки является еще и экономически эффективной.

Заключение

Таким образом, показана практическая применимость добавки модификатора при ее введении в состав бетонной смеси. Установлено, что с помощью данной добавки удастся увеличить прочностные характеристики бетона более 10 % на 1 сут твердения и на 20 % в возрасте 28 сут твердения. Наибольшим эффектом от ускорения гидратации в ранние сроки твердения при введении добавки характеризуются цементы с высоким содержанием C_3A . На набор марочной прочности сильно влияет содержание C_4AF (в разрезе применения модификатора), так как с увеличением содержания данного минерала в составе уменьшается свободная

поверхность на зернах C_3S и C_2S для дальнейшей гидратации. Определено, что более сильный эффект от введения в состав бетонной смеси добавки модификатора достигается при замещении части цемента активной минеральной добавкой, что однозначно определяет ее экономическую эффективность и применимость.

Список литературы

1. Указ Президента РФ от 26 октября 2023 г. №812 «Об утверждении Климатической доктрины Российской Федерации» / Собрание законодательства Российской Федерации. 2023. №44. Ст. 7865.
2. Chen Gan, Jiali Yu, Weishu Zhao, Yue Fan. Big data industry development and carbon dioxide emissions: A quasi-natural experiment / Journal of Cleaner Production. 2023. Vol. 422. 138590.
3. Ермолина Л.В., Пронина Н.Н., Мельникова Д.А. Промышленность строительных материалов в условиях новой экономической реальности // Технические науки. Строительство и архитектура. 2023. Т.21. №2. С. 38–44.
4. Jihui Zhao, Dongmin Wang, Xueguang Wang, Shucong Liao, Hui Lin. Effect of Grinding Aids on the Particles Characteristics of Cement and Analysis of Action Mechanism / Advanced Materials Research. 2014. Vol. 946. P. 1404-1408.
5. Joseph J. Assaad, Camille A. Issa. Rheological properties of cement pastes containing amine- and glycol-based grinding aids / Advances in Cement Research. 2015. Vol. 27. P. 28-41.
6. Zedi Zhang, Zijian Jia, Ruilin Cao, Wei Wang, Chao Liu, Yueyi Gao, Nemkumar Banthia, Yamei Zhang. Understanding the multiple actions of phosphoric acid-modified steel slag powder on early-age hydration of cement / Cement and Concrete Composites. 2024. Vol. 150. 105538.
7. Урбанов А.В., Потапова Е.Н. Применение метода Тагучи при исследовании модификаторов свойств цемента / Успехи в химии и химической технологии. 2024. Т. 38. № 2. С. 71–74.
8. ГОСТ Р 10181–2014. Смеси бетонные. Методы испытаний.: национальный стандарт Российской Федерации: дата введения 2015-07-01/Федеральное агентство по техническому регулированию. – Изд. официальное. – Москва: Стандартинформ, 2019. 28 с.
9. Урбанов А.В., Потапова Е.Н., Бурвикова Ю.Н. Повышение эксплуатационных характеристик цементов при использовании добавок модификаторов / Техника и технология силикатов. 2025. Т. 32, № 1. С. 74–90.

УДК 543

Харин О.И.¹, Сажнев М.П.¹, Анисимов В.В.¹, Макарова Н.А.²**Использование глубоких эвтектических растворителей для получения керамики из оксида цинка**

Харин Олег Игоревич – студент группы МН-26; kharinoleg2001@mail.ru

Сажнев Михаил Павлович – студент группы Н-48; MiSaXa47@yandex.ru

Анисимов Валерий Валериевич – к.т.н., доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров anisimov.v.v@muctr.ru;

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9

Макарова Наталья Александровна – к.т.н., доцент кафедры Материаловедения и товарной экспертизы

²ФГБОУ ВО «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»

Россия, Москва, 119071, ул. М. Калужская, дом 1

*В статье рассмотрены свойства керамики из оксида цинка, полученной из глубокого эвтектического растворителя хлорид цинка - карбамид**Ключевые слова: керамика, оксид цинка, глубокие эвтектические растворители***Preparation of zinc oxide powder ZnO from deep eutectic solvents**Sazhnev M.P.¹, Kharin O.I.¹, Anisimov V.V.¹, Makarova N.A.²¹ D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation² The Kosygin State University of Russia, Moscow, Russian Federation*The article discusses zinc oxide powders obtained from various deep eutectic solvents.**Keywords: ceramics, zinc oxide, deep eutectic solvents***Введение**

Оксид цинка ZnO является перспективным материалом, нашедшим широкое применение в электронике и оптике. Он обладает высоким значением диэлектрической проницаемости при комнатной температуре ($\epsilon_r > 100$), но, в то же время, и большими диэлектрическими потерями ($\tan \delta = 0,1$ на частоте 1 кГц) [1, 2]. Керамику из оксида цинка, получаемую из коммерческих порошков, обычно формуют при давлениях более 300 МПа и спекают при температурах выше 1100 °С. Часто для снижения температуры спекания и улучшения электрических свойств материала, в керамику вводят добавки – V_2O_5 , Cu_2O , Bi_2O_3 , CoO , Sb_2O_3 [3–5].

Традиционно керамику электротехнического назначения на основе оксидов изготавливают методом твердофазного синтеза, который, хотя и надежен, но имеет ряд недостатков. Синтез в твердом состоянии протекает медленно из-за относительно больших диффузионных расстояний (обычно порядка размера частиц исходного сырья) и часто приводит к образованию промежуточных фаз, которые трудно удалить. Эта неоднородность, ограниченная диффузией, также может приводить к локальным изменениям функциональных свойств. Одним из многообещающих методов получения нанопорошков оксидов является использование глубоких эвтектических растворителей. Они представляют собой системы, образованные из эвтектической смеси кислот Льюиса или Бренстеда и оснований, которые могут содержать множество анионов и/или катионов [6]. Глубокие эвтектические растворители имеют много перспективных применений. Их можно использовать для извлечения металлов из растворов, очистки руд, для разделения компонентов смесей, в роли реакционной среды в органическом синтезе, в

качестве электролита для литий-ионных батарей, нанесения покрытий, для получения нанопорошков [7–13]. Целью исследования является получение керамики из оксида цинка с использованием глубоких эвтектических растворителей и изучение ее свойств.

Экспериментальная часть

Глубокий эвтектический растворитель Хлорид цинка – Карбамид приготовлен путем смешивания карбамида с хлоридом цинка в мольном соотношении 10:3. Полученную смесь нагревали на водяной бане при температуре 80 °С при постоянном перемешивании до образования однородной прозрачной жидкости и затем выдерживали при 80 °С в течение 2 часов при перемешивании. Готовый растворитель вливали в холодную дистиллированную воду (соотношение растворитель/вода = 1/14 по массе). Полученный продукт фильтровали, промывали дистиллированной водой до pH = 7 и высушивали в сушильном шкафу при температуре 80 °С. Полученные порошки прокаливали при температуре 500 °С в течение 2 часов со скоростью нагрева 2 °С/мин.

Прокаленные порошки измельчали на планетарной мельнице в среде изопропанола, полученную суспензию сушили при 80 °С. Формование образцов проводилось на гидравлическом прессе при давлении прессования 100 МПа. В качестве связки использовался 5 %-й раствор поливинилового спирта в количестве 8 мас.% от массы сухого порошка. Обжиг керамики проводился в воздушной среде при температурах 1200, 1300 и 1400 °С со скоростью нагрева 2 °С/мин. Наименования образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Наименования образцов полученной керамики

Образец	Температура обжига, °C	Выдержка, ч
1200-3	1200	3
1300-3	1300	3
1400-1	1400	1
1400-3	1400	3
1400-4	1400	4
1400-6	1400	6

Фазовый состав прекурсора ZnO определяли при помощи рентгенофазового анализа (РФА). Морфологию частиц и элементный состав полученного порошка изучали при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) и рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА). Свойства полученной керамики определяли при помощи гидростатического взвешивания.

Обсуждение результатов

На рисунке 1 изображены результаты РФА для порошка ZnO, полученного из глубокого эвтектического растворителя хлорид цинка – карбамид и прокаленного при 500 °C.

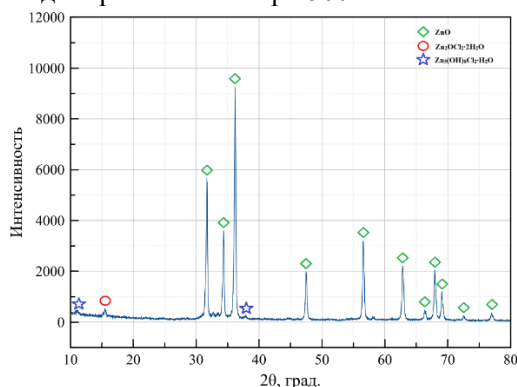


Рис. 1. Результаты рентгенофазового анализа для порошка ZnO

Основной фазой является оксид цинка ZnO, также наблюдаются небольшие количества не разложившихся при нагревании оксихлорида цинка $Zn_2OCl_2 \cdot 2H_2O$ и симонколлелита $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$.

На рисунке 3 приведены результаты СЭМ полученного порошка.

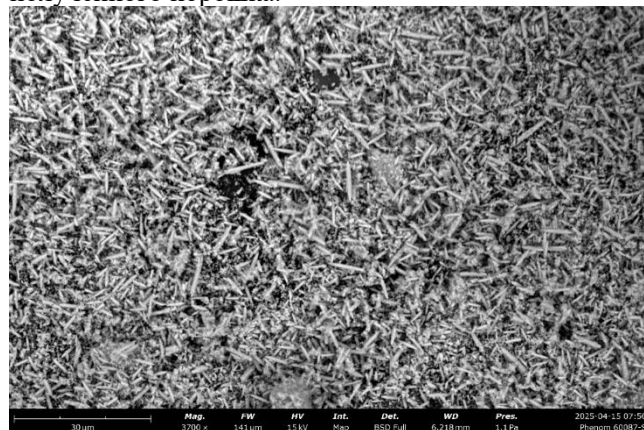


Рис. 2. Микроструктура порошка ZnO

Прекурсор, полученный с использованием системы хлорид цинка – карбамид, состоит из частиц цилиндрической формы со средней длиной 3,1 мкм. Также присутствует небольшое, менее 5 %, количество кристаллов сферической формы с размерами около 1 мкм. Это свидетельствует о том, что в ходе синтеза в системе среда является кислой и способствует формированию стержнеобразных частиц. Кроме того, наблюдаются агрегаты, сложенные из частиц как цилиндрической, так и сферической формы.

Результаты элементного анализа порошка прекурсора ZnO представлены в таблице 2. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА) выполнен на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д. И. Менделеева

Таблица 2. Элементный анализ порошка ZnO

Элемент	ЭДС		РФЛА	
	Массовая концентрация, %	Атомная концентрация, %	Массовая концентрация, %	Атомная концентрация, %
Zn	72,96	42,38	59,00	24,29
O	22,00	52,22	22,20	37,33
Cl	5,04	5,40	2,48	1,88
C	-	-	16,32	36,50

Наличие углерода свидетельствует о неполном разложении карбамида при синтезе и прокаливании до углекислого газа. Также наблюдается некоторое количество атомов хлора, обусловленные присутствием оксихлорида цинка и симонколлелита,

обнаруженных при помощи РФА. Наблюдается заметное отклонение порошка ZnO от стехиометрии в сторону избытка кислорода.

Свойства полученной керамики из ZnO приведены в таблице 3.

Таблица 3. Свойства керамики из ZnO

Образец	Открытая пористость, %	Средняя плотность, г/см ³	Относительная плотность, %
1200-3	53,5±1,8	3,09±0,09	54,5±1,5
1300-3	46,9±0,3	3,09±0,08	54,5±1,4
1400-1	28,2±0,5	4,35±0,05	76,7±0,9
1400-3	21,0±1,9	4,59±0,01	80,9±0,2
1400-4	33,5±0,7	3,99±0,11	70,4±1,9
1400-6	34,8±2,9	4,00±0,15	70,5±2,6

Керамика не спекается до плотного состояния при температурах 1200 и 1300 °С. При температуре 1400 °С наибольшую плотность демонстрирует керамика, спекавшаяся в течение 3 часов, при этом в материале практически отсутствуют закрытые поры. Увеличение времени выдержки приводит к уменьшению плотности материала, а также к значительным потерям массы вследствие испарения ZnO. Предположительно, при нагревании на поверхности керамики формируется корка, обладающая меньшей открытой пористостью, которая постепенно испаряется при увеличении времени выдержки. Вероятно, на ход спекания керамики большое влияние оказывает цилиндрическая форма частиц порошка, затрудняя уплотнение материала.

Выводы

В работе проведен синтез порошка оксида цинка из глубокого эвтектического растворителя хлорид цинка – карбамид и получена керамика на его основе. Полученный в ходе синтеза прекурсор состоит из оксида цинка с небольшими примесями оксихлорида цинка и симонколлелита и сложен цилиндрическими частицами со средней длиной 3,1 мкм. Наибольшая относительная плотность керамики, полученной из данного порошка, составила 80,9±0,2 %, а открытая пористость 21,0±1,9 г/см³, что соответствует температуре обжига 1400 °С в течение 3 часов. Для получения более плотного материала необходимо применение спекающих добавок, использование горячего прессования или изменение условий проведения синтеза.

Список литературы

1. E Silva, R. L. S. Effect of porosity on dielectric properties of ZnO ceramics / R. L. S. e Silva, A. Franco // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Т 40. – №. 4. – С. 1307-1311.
2. Omar, K. Investigation on dielectric constant of zinc oxide / K. Omar, M. D. J. Ooi, M. M. Hassin // Modern applied science. – 2009. – Т. 3. – №. 2. – С. 110-116.
3. E Silva, R. L. S. Functional properties of donor- and acceptor-co-doped high dielectric constant zinc oxide ceramics / R. L. S. e Silva, P. Banerjee, A. F. Junior // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2019. – Т. 21. – №. 18. – С. 9456-9464.
4. Savary, E. Peculiar effects of microwave sintering on ZnO based varistors properties / E. Savary,

S. Marinel, F. Gascoin, Y. Kinemuchi, J. Pansiot, R. Retoux // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Т. 509. – №. 21. – С. 6163-6169.

5. Nahm, C. W. Aging characteristics of ZnO–V₂O₅-based varistors for surge protection reliability / C. W. Nahm // Microelectronics Reliability. – 2014. – Т. 54. – №. 12. – С. 2836-2842.

6. Boston, R. Synthesis of barium titanate using deep eutectic solvents / R. Boston, P. Y. Foeller, D. C. Sinclair, I. M. Reaney // Inorganic Chemistry. – 2017. – Т. 56. – №. 1. – С. 542-547.

7. Smith, E. L. Deep eutectic solvents (DESS) and their applications / E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder // Chemical reviews. – 2014. – Т. 114. – №. 21. – С. 11060-11082.

8. Söldner, A. Deep eutectic solvents as extraction media for metal salts and oxides exemplarily shown for phosphates from incinerated sewage sludge ash / A. Söldner, J. Zach, B. König // Green Chemistry. – 2019. – Т. 21. – №. 2. – С. 321-328.

9. Jenkin, G. R. T. The application of deep eutectic solvent ionic liquids for environmentally-friendly dissolution and recovery of precious metals / G. R. T. Jenkin, A. Z. M. Al-Bassam, R. C. Harris, A. P. Abbott, D. J. Smith, D. A. Holwell, R. J. Chapman, S. J. Stanley // Minerals Engineering. – 2016. – Т. 87. – С. 18-24.

10. García, G. Deep eutectic solvents: physicochemical properties and gas separation applications / G. Garcia, S. Aparicio, R. Ullah, M. Atilhan // Energy & Fuels. – 2015. – Т. 29. – №. 4. – С. 2616-2644.

11. Di Marino, D. Corrosion of metal electrodes in deep eutectic solvents / D. Di Marino, M. Shalaby, S. Kriescher, M. Wessling // Electrochemistry Communications. – 2018. – Т. 90. – С. 101-105.

12. Raghuwanshi, V. S. Deep eutectic solvents for the self-assembly of gold nanoparticles: a SAXS, UV-Vis, and TEM investigation / V. S. Raghuwanshi, M. Ochmann, A. Hoell, F. Polzer, K. Rademann // Langmuir. – 2014. – Т. 30. – №. 21. – С. 6038-6046.

13. Adhikari, L. Rapid microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles in a halide-free deep eutectic solvent / L. Adhikari, N. E. Larm, N. Bhawawet, G. A. Baker // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2018. – Т. 6. – №. 5. – С. 5725-5731.

УДК 691.3

Тхет Наинг Мьинт, Тхет Паинг Аунг, Кривобородов Ю.Р.

Свойства коррозионностойких цементов для морских сооружений

Тхет Наинг Мьинт - докторант 1-го года обучения факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: phaumyint.mgwe@gmail.com

Тхет Паинг Аунг - аспирант 1-го года обучения факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: htetpaingaug70792@gmail.com

Кривобородов Юрий Романович – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; e-mail: ykriv@rambler.ru

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Миусская площадь, дом 9.

Представлены результаты исследования структуры твердеющего портландцемента с добавками сульфатированных клинкеров. Разработаны составы композиционных вяжущих с сульфатированными добавками (САК, САФК и СФК), и изучены их свойства. Установлено, что композиционные сульфатированные цементы при твердении в морской воде характеризуется высокой прочностью и малой пористостью.

Ключевые слова: портландцемент, сульфоалюмоферритный цемент, сульфферритный цемент, сульфоалюмоферритный цемент, гипс, сульфат натрия, морская вода, прочность, пористость

PROPERTIES OF CORROSION-RESISTANT CEMENTS FOR MARINE STRUCTURES

Thet Naing Myint, Htet Paing Aung, Krivoborodov Yu.R.

¹D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia

The results of investigation of the structure of hardening Portland cement with sulphated clinker additives are presented. The compositions of composite binders with sulphated additives (SAC, SAFC and SFC) have been developed and their properties have been studied. It has been established that composite sulfated cements are characterised by high strength and low porosity when hardening in sea water.

Keywords: portland cement, sulfoaluminoferrite cement, sulfoferrite cement, sulfoaluminoferrite cement, gypsum, sodium sulfate, seawater, strength, porosity

Введение

Гражданские сооружения обычно потребляют большую часть природных ресурсы, добываемые с планеты, в которой бетон представляет собой самую большую причину этого потребления. Поэтому большой интерес был направлен на замену традиционных компонентов бетонной конструкции новым материалом с целью повышения ее долговечности [1-4]. В химии, физике и механике хорошо задокументировано, что производство бетона с использованием наноматериалов приводит к получению гораздо более твердого и дешевого бетона, который может улучшить механические и физические свойства бетона. В последнее время смешивание бетона с наноматериалами в качестве добавок может улучшить характеристики бетона благодаря их свойствам на сверхтонком уровне, поскольку они обладают двумя основными преимуществами; (i) заполнение пустот между зернами цемента, действуя как эффект наполнителя, создавая более плотную микроструктуру. Кроме того, наноматериалы обладают свойством пуццолановой активности и (ii) улучшают сцепление между заполнителем и цементной пастой.

Устойчивость цементного камня к воздействию агрессивных растворов зависит от пористости образцов. Исследования показали, что карбонизация цементного камня приводит к заполнению пор кристаллами CaCO_3 , что снижает его проницаемость и прочность [5-7].

Воздействие карбонатной среды на цементный камень усиливается сульфат-ионами. Проблемы сульфатной коррозии включают проблему позднего

образования этtringита в затвердевшем цементном камне. Такое замедленное образование возможно за счет взаимодействия и перекристаллизации гидроалюминатов кальция с ионами SO_4^{2-} , адсорбированными в фазах CSH. В образцах сульфатированных цементов этtringит сохраняет постоянную стабильность в структуре цементного камня, и поэтому образование вторичного этtringита во внутренних слоях образца не происходит. Чтобы определить стабильность сульфатированного цементного камня, исследователи исследовали образцы, отвержденные в карбонатных и карбонатно-сульфатных средах. В аналогичном исследовании изучался устойчивый к сульфатам портландцемент, чтобы сравнить их стабильность [8-12].

Целью работы является разработка составов цементов с повышенной коррозионной стойкостью на основе сульфотированных клинкеров и исследование их свойств.

Экспериментальная часть

На первом этапе работы исследовались строительно-технические свойства цементов на основе сульфатированного клинкера: нормальная плотность, сроки схватывания и прочность при изгибе и сжатии образцов, твердевших в воде и в морской воде. Исследовались прочность при изгибе и сжатии цементов, хранившихся в воде и в морской воде.

Образцы на основе цемента с удельной поверхностью $300 \text{ м}^2/\text{кг}$ в течение 1 суток с момента затворения твердели в формах в воздушно-влажных условиях, затем в воде. По истечении 7 суток с момента затворения часть образцов продолжала твердеть в воде, а часть – помещалась в морскую воду.

Исследуемые составы означаются как С-1 (95% ПЦ + 5% Гипс), С-2 (86% ПЦ + 7% САФК + 7% Гипс), С-3 (86% ПЦ + 7% САК + 7% Гипс), С-4 (86% ПЦ + 7%

СФК + 7% Гипс). Результаты определения прочности цементов с удельной поверхностью 300 м²/кг при изгибе и сжатии представлены в таблице 1.

Таблица 1. Прочность цемента с удельной поверхностью 300 м²/кг при изгибе

Составы	S _{уд.} , м ² /кг	Прочность при изгибе, МПа, при твердении:										
		В воде, сут							В агрессивном растворе, сут			
		1	2	7	28	90	180	360	28	90	180	360
С-1	300	3,2	5,8	7,8	11,6	16,7	21,5	23,7	10,2	8,9	6,6	6,3
С-2	300	3,4	6,4	9,4	13,7	23,4	28,2	31,3	16,9	25,4	34,9	35,6
С-3	300	3,9	7,1	9,8	14,2	22,9	27,8	29,1	15,8	24,6	32,6	32,4
С-4	300	2,6	5,7	7,6	12,1	24,3	30,4	30,5	14,7	27,2	31,2	31,8

Как видно из полученных результатов, цемент на основе сульфатированного клинкера твердеет в воде значительно возрастает, постепенно увеличивая свою прочность при изгибе до 28 суток, после чего наблюдается небольшой сброс прочности.

При твердении в агрессивной среде скорость твердения цемента значительно возрастает, особенно при сжатии. Максимальные прочностные характеристики на основе сульфатированного клинкера наблюдаются при твердении в течение 1 года.

Данное явление можно объяснить тем, что при хранении в агрессивном растворе в затвердевшем цементе быстро увеличивается содержание тригидросульфатоалюмината кальция – этtringита $C_3A \cdot \bar{S}_3H_{32}$. Пока этtringит заполняет поры затвердевшего цементного камня, общая пористость затвердевшего цемента уменьшается, а его прочность растет. Однако после заполнения всех пор образующийся этtringит начинает создавать внутренние напряжения расширения в структуре цементного камня, что приводит к снижению его прочности.

Введение в состав гипса и сульфатированных цементов приводит к заметному увеличению скорости его твердения в чистой воде, что связано, вероятно, с образованием дополнительного количества этtringита уже на ранних этапах процесса гидратации за счет реакций между компонентами сульфатированных клинкеров и гипсом.

Исследованиями, выполненными с применением физико-химических методов анализа установлено, что в сульфатных средах портландцемент активно взаимодействует с сульфатами среды. Концентрация ионов SO_4^{2-} в растворе снижается, а содержание сульфатов в цементном камне непрерывно

возрастает. Исследования показали, что для портландцемента повышение прочности, особенно резкое к 6 мес твердения, сменяется резким снижением прочности, что свидетельствует о протекающих процессах коррозии. Полученные данные хорошо коррелируются с ранее проведенными исследованиями [13-15].

Для цементов с добавками сульфатированных клинкеров (СФК, САФК, САК) взаимодействие сульфат-ионов с гидратными фазами характерно только в начальные сроки твердения образцов в агрессивных средах (28 сут), а в более длительное время 2 и 3 мес реакция взаимодействия цементов с агрессивными средами затухает. Через 6 изменение концентрации сульфатных растворов практически не изменяется. Это связано с тем, что при гидратации сульфатированных минералов происходит активное связывание гидроксида кальция в гидроферриты и гидроалюмоферриты кальция, тем самым, предотвращается обменная реакция между гидроксидом кальция и щелочным сульфатом, а наличие в структуре клинкерных минералов сульфогрупп обеспечивает образование этtringитовых фаз на ранней стадии твердения цемента и в дальнейшем дополнительного образования гидросульфатоалюмината не происходит.

Цементы с исследуемыми добавками сульфатированных клинкеров показывают менее интенсивный рост прочности в коррозионной среде, соответственно к 1 году твердения прочность их остается почти без изменения. Для объяснения изменений прочности цементов на основе сульфотированных кленкеров, твердевших в воде и в агрессивном растворе, исследовали общую пористость образцов.

Таблица 2. Пористость сульфатированных цементов с удельной поверхностью 300 м²/кг при изгибе

Составы	S _{уд.} , м ² /кг	Общая пористость, %, при твердении:										
		В воде, сут							В агрессивном растворе, сут			
		1	2	7	28	90	180	360	28	90	180	360
С-1	300	32,8	28,6	15,7	9,6	6,3	5,8	5,6	11,3	14,4	18,1	22,8
С-2		30,5	25,1	12,7	7,2	3,1	2,2	2,1	6,3	2,2	1,9	1,8
С-3		27,7	25,9	13,3	7,5	3,9	2,6	2,3	7,1	2,6	2,3	1,6
С-4		28,4	27,2	13,1	8,2	3,3	2,4	2,2	7,7	2,9	2,2	1,7

На основании изложенного в данном и в предыдущем разделах, можно предположить, что введение сульфатированных цементов и двуводного гипса $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в состав портландцемента приводит к более быстрому образованию этtringита $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{S}\cdot\text{H}_3\text{O}_2$ в цементном камне, вследствие чего пористость цементного камня уменьшается, а его прочность при изгибе и сжатии увеличивается. Хранение образцов в агрессивном растворе также приводит к более быстрому образованию этtringита, заполнению пор растущими кристаллами и, как следствие, к снижению пористости цементного

каменя. Однако, после заполнения свободного объема пор, продолжающиеся образование и рост кристаллов этtringита вызывают внутренние напряжения в структуре материала, что приводит к некоторому увеличению его пористости и падению прочности.

Повышению коррозионной стойкости камня также обусловлено уменьшением пористости цементного камня, особенно резкое уменьшение наблюдается у цементов с повышенной дозировкой гипсового камня. Результаты исследования хорошо согласуются с ранее выполненными исследованиями [16-18].

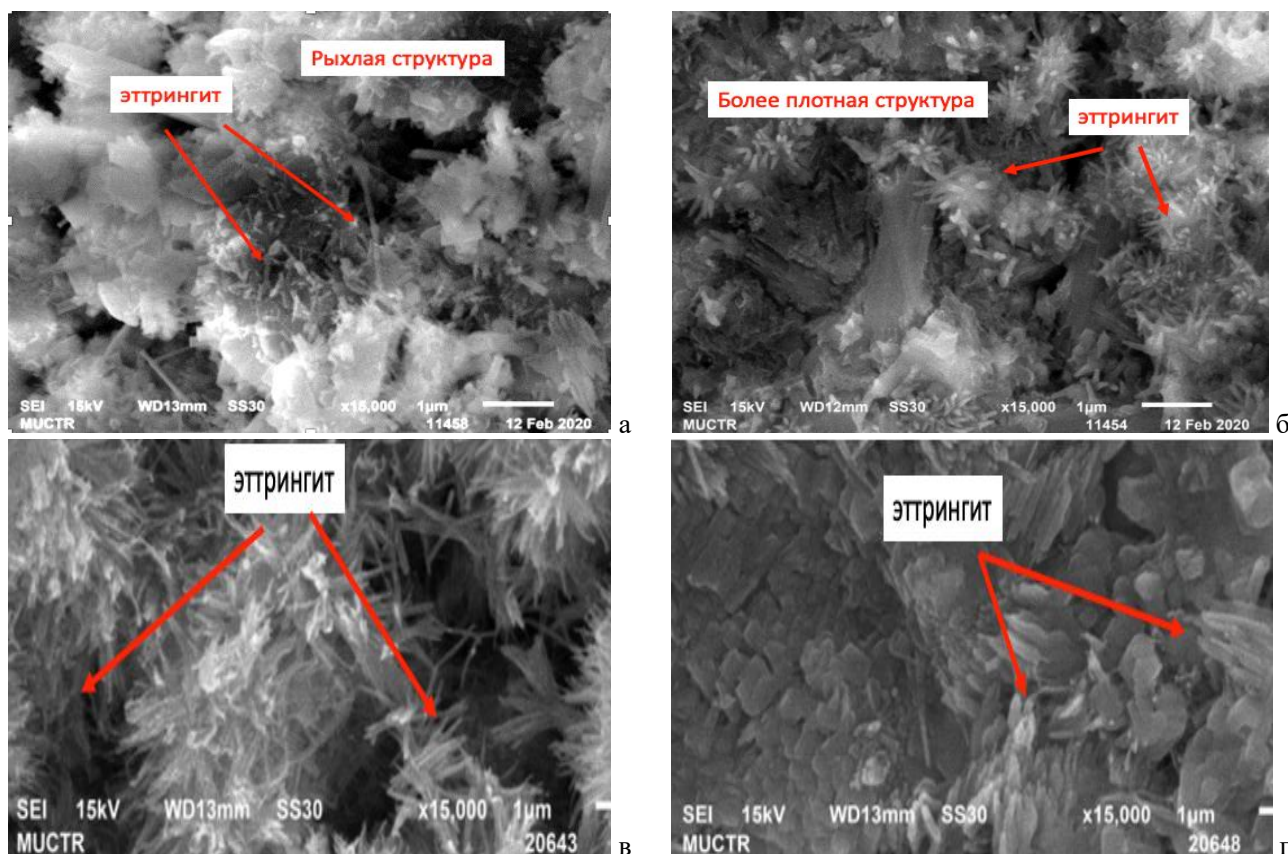


Рис.1 Влияние вида сульфатированных клинкеров на структуру ПЦ, твердевшего 28 сут. при твердении морской воды

Портландцемент: а – Г-5, б – С-2 (86% ПЦ + 7% САФК + 7% Гипс), в – С-3 (86% ПЦ + 7% САК + 7% Гипс), г – С-4 (86% ПЦ + 7% СФК + 7% Гипс). Увеличение $\times 15\,000$

Заключение

Установлено, что прочность цементного камня, твердевшего в агрессивном растворе существенно выше, чем при твердении в воде, что предопределяет перспективность использования цементов с добавкой сульфатированных клинкеров для создания коррозионностойких бетонов.

Установлено, что проникновение сульфат-ионов в цементный камень композиционного цемента после 30 сут останавливается, т.е. между цементным камнем и агрессивным раствором устанавливается химическое равновесие, что согласуется с ранее опубликованными данными другими учеными и не противоречит им. Повышению коррозионной стойкости камня также обусловлено уменьшением пористости цементного камня, особенно резкое

уменьшение наблюдается у цементов с повышенной дозировкой гипсового камня.

Список литературы

- Осокин, А. П. Технология получения и свойства особокоррозионностойкого цемента / А.П. Осокин, З.Б. Энтин, И.С. Пушкарёв // Цемент и его применение. – 2001. – № 6. – С.17–19.
- Кузнецова Т. В. Химия, состав и свойства специальных цементов / Т.В. Кузнецова, Ю.Р. Кривобородов, С.В. Самченко // Материалы научно-практической конференции «Химия, химическая технология на рубеже тысячелетия». – Томск. – 2000. – №1. – С. 96–98.
- Осокин, А.П. Модифицированный портландцемент / А.П. Осокин, Ю.Р. Кривобородов, Е.Н. Потапова. – М: Стройиздат. –1993. – С. 328.

4. Самченко, С.В. Сульфатированные алюмоферриты кальция и цементы на их основе / С.В. Самченко / М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2004. 120 с.
5. Тхет Наинг Мьинт. Влияние добавки сульфоалюмоферритного клинкера на свойства портландцемента / Тхет Наинг Мьинт, Хан Тао Ко, Зо Е Мо У, Ю. Р. Кривобородов // Инновационные материалы и технологии: Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, – Минск: БГТУ, 2021. – С. 572-575.
6. Осокин А. П. Сульфожелезистые цементы и их свойства / А.П. Осокин, Ю.Р. Кривобородов // Труды Московского химико-технологического института имени Д. И. Менделеева. – 1985.-Вып. 137. – С. 23–29.
7. Самченко, С.В. Влияние дисперсности шлакового компонента на свойства шлакопортландцемента / С.В. Самченко, О.В. Земскова, И.В. Козлова // Техника и технология силикатов. –2016. – Т.23. – №2 - С. 19-23.
8. Осокин А. П. Свойства расширяющихся цементов и их применение / А.П. Осокин, Ю.Р. Кривобородов // Цемент и его применение. – 2004. – №6. – С. 43–46.
9. Krivoborodov Y.R. Structure formation of cement paste at hydration of sulphoferrite cements / Y.R. Krivoborodov, S.V. Samchenko // 12th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC). Montreal, Canada. – 2007. – P. 1006.
10. Самченко С.В. Влияние дисперсности глиноземистого шлака и сульфоалюминатного клинкера на формирование структуры цементного камня. / С.В. Самченко, Д.А. Зорин, И.В. Борисенкова // Техника и технология силикатов. –2011. – Т.18. – №2 - С. 12-14.
11. Самченко С.В. Влияние дисперсности расширяющегося компонента на свойства цементов. / С.В. Самченко, Д.А. Зорин // Техника и технология силикатов. –2006. – Т.13. – №2 - С. 2-7.
12. Гусев Б.В. Технология портландцемента и его разновидностей / Б.В. Гусев, Ю.Р. Кривобородов, С.В. Самченко // Учебное пособие. Нац. исследоват. Моск. гос. строит. ун-т. – М., НИУ МГСУ, 2016. – 112 с.
13. Самченко С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня / С.В. Самченко / Монография. 2-е издание. Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, - 2020, 288 с.
14. Самченко С.В. Управление свойствами цементной пасты при ее модифицировании предварительно гидратированной цементной суспензией / С.В. Самченко, Е.С. Егоров // Техника и технология силикатов. –2021. – Т.28. – №2 - С. 54-58.
15. Ларсен О.А. Влияние тонкодисперсных материалов на самоуплотняемость бетонной смеси / О.А. Ларсен, С.В. Самченко, К.С. Стенечкина, Д.Г. Алпацкий // Техника и технология силикатов. –2023. – Т.30. – №3 - С. 217-229.
16. Тхет Наинг Мьинт. Свойства сульфоалюмоферритных цементов при твердении в агрессивных растворах / Тхет Наинг Мьинт, Тхет Паинг Аунг, Ю.Р. Кривобородов // Международного Конгресса молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ-2020". – С. 108-110.
17. Кривобородов Ю.Р., Кузнецова Т.В. Специальные цементы: уч. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. – 62 с.
18. Samchenko S.V. Minerals of expansive and non-shrinkage sulfomineral cements / S.V. Samchenko, D.A. Zorin, Y.R. Krivoborodov // Matec web of conferences. – 2017. Т.106, DOI: 10.1051/matecconf/201710603006 SPbWOSCE.

УДК 666.942.31; 666.946; 666.948

Хтет Паинг Аунг, Тхет Наинг Мьинт, Кривобородов Ю.Р.

Влияние агрессивных сред на прочностные характеристики сульфалоумоферритных цементов

Хтет Паинг Аунг - аспирант 1-го года обучения факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: htetpaingaung70792@gmail.com

Тхет Наинг Мьинт - докторант 1-го года обучения факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов; e-mail: phaumyint.mgwe@gmail.com

Кривобородов Юрий Романович – доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; ukriv@gmail.com

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия, 125047, Миусская площадь, дом 9.

*В работе исследованы физико-механические и структурные характеристики сульфалоумоферритных цементов (САФ-цементов) при их твердении в агрессивных средах, имитирующих условия эксплуатации в химически активных зонах. Определено влияние состава агрессивных растворов на кинетику твердения, водостойкость, прочность на сжатие и изменение микроструктуры цементного камня.**Ключевые слова: сульфалоумоферритный цемент (САФ-цемент), агрессивный раствор, пористость, прочность***Influence of aggressive environments on the strength characteristics of sulfoalumino-ferrite cements**Htet Paing Aung¹, Thet Naing Myint¹, Krivoborodov Y.R..¹¹D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Moscow, Russia*The physicommechanical and structural characteristics of sulfoalumino-ferrite cements (SAP-cements) during their hardening in aggressive media simulating the operating conditions in chemically active zones are studied. The influence of the composition of aggressive solutions on the kinetics of hardening, water resistance, compressive strength, and changes in the microstructure of cement stone has been determined.**Keywords: sulfoalumino-ferrite cement (SAP-cement), aggressive solution, porosity, durability***Введение**

На современном этапе развития строительной индустрии одной из приоритетных задач является обеспечение долговечности конструкций. Защита строительных объектов от коррозионного воздействия окружающей среды — одна из ключевых проблем, связанных с увеличением срока их эксплуатации.

Многие сооружения подвергаются воздействию различных типов воды (морской, речной, грунтовой и др.), содержащей растворённые вещества, способные разрушать затвердевший цементный камень. При определённых условиях коррозионное воздействие может оказывать даже вода, не содержащая солей [1-3].

Цементный камень, образующийся при твердении портландцемента, состоит из продуктов гидратации и частично не вступивших в реакцию зерен цемента. Основными продуктами гидратации являются гидрат окиси кальция, гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроферриты кальция.

Разрушение растворов и бетонов под воздействием природных вод происходит в основном по двум направлениям: из-за растворения компонентов затвердевшего цемента либо продуктов их взаимодействия с окружающей средой, а также из-за образования новых соединений, обладающих объёмом, превышающим суммарный объём исходных веществ [4-7].

Анализ опыта эксплуатации бетонных и железобетонных сооружений, а также результаты исследований твердения минеральных вяжущих в различных агрессивных средах позволили определить

основные пути повышения коррозионной стойкости цементных растворов и бетонов. К таким мерам относятся:

- применение портландцемента с нормированным составом (сниженным содержанием трёхкальциевого силиката и алюмината);
- использование цементов с активными минеральными добавками;
- введение химических добавок при производстве бетона, особенно пластификаторов [8];
- применение специальных вяжущих композиций;
- использование технологических методов получения бетонов повышенной плотности [5].

Особенно перспективным направлением является разработка и использование специальных вяжущих композиций, так как они позволяют одновременно решать несколько задач:

- повышение основных строительно-технических характеристик материала;
- обеспечение удобства технологического процесса изготовления конструкций;
- формирование оптимальной структуры цементного камня, устойчивой к длительной эксплуатации.

Целью настоящей работы является разработка составов цементов с повышенной коррозионной стойкостью на основе сульфалоумоферритных клинкеров и исследование их свойств.

Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов для получения цементов в работе использовались:

- сульфалоомоферритный клинкер производства Подольского цементного завода;
- природный гипсовый камень Новомосковского месторождения.

Химический состав исходных материалов представлен в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав исходных материалов
Содержание оксидов, масс. %

Материал	Содержание оксидов, масс. %					
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃
САФК	12.84	2.56	23.05	49.94	1.80	4.95
Гипсовый камень	2.40	0.50	0.30	32.20	2.60	38.90

На первом этапе работы исследовались строительно-технические свойства цементов на основе сульфалоомоферритного клинкера: нормальная плотность, сроки схватывания и прочность при изгибе и сжатии образцов, твердевших в воде и в агрессивном растворе (5 % растворе Na₂SO₄).

Результаты определения нормальной плотности цементов, измельченных до удельной поверхности 300 м²/кг, при различных соотношениях САФК и двуводного гипса CaSO₄·2H₂O представлены в таблице 2.

Таблица 2. Нормальная плотность и сроки схватывания цементов

Составы	Удельная поверхность, м ² /кг	Содержание компонентов, масс. %		Нормальная плотность, %	Сроки схватывания, мин	
		САФК	Гипс		начало	конец
1-0	300	100	—	24,0	8,0	12,0
1-1		95	5	22,4	7,0	10,0
1-2		93	7	22,0	5,3	8,5
1-3		90	10	22,4	4,3	7,3
1-4		85	15	22,4	3,0	7,1
1-5		80	20	22,4	2,5	5,2

Установлено, что сроки начала и конца схватывания цемента на основе чистого, не содержащего гипса САФК, значительно сокращаются с 8,0-2,5 до 12,0-5,2 мин.

Введение в состав цементов гипса при удельной поверхности 300 м²/кг приводит, как правило, к сокращению сроков начала схватывания. Сроки конца схватывания цементов с добавками гипса уменьшаются с увеличением содержания гипса.

Таблица 3. Прочность цемента с удельной поверхностью 300 м²/кг при сжатии

Состав	S _{уд.} , м ² /кг	Прочность при сжатии, МПа, при твердении:											
		В воде, сут							В агрессивном растворе, сут				
		1	2	7	28	90	180	360	7	28	90	180	360
1-0	300	3,1	7,6	9,3	19,6	10,0	10,8	9,1	12,7	37,6	79,1	61,6	55,2
1-1		14,2	19,9	29,3	35,7	31,3	29,7	33,1	34,8	50,1	66,3	65,1	63,4
1-2		18,1	23,8	30,6	35,4	37,7	37,5	32,0	34,2	52,9	48,8	62,0	66,7
1-3		17,2	23,3	33,3	41,0	51,7	59,3	67,1	55,0	68,4	61,9	69,0	70,8
1-4		18,2	6,9	20,2	40,3	36,4	39,6	44,9	19,8	40,0	36,3	41,0	42,6
1-5		22,2	22,0	36,6	51,7	51,4	63,4	58,0	30,0	47,8	59,0	63,3	68,8

Результаты испытаний прочности на сжатие цементов с удельной поверхностью 300 м²/кг представлены в таблице 3.

Как видно из полученных данных, цемент, изготовленный на основе чистого сульфалоомоферритного клинкера (САФК), при твердении в воде наращивает прочность довольно медленно, при этом прочность при изгибе и сжатии постепенно увеличивается вплоть до 180 суток, после

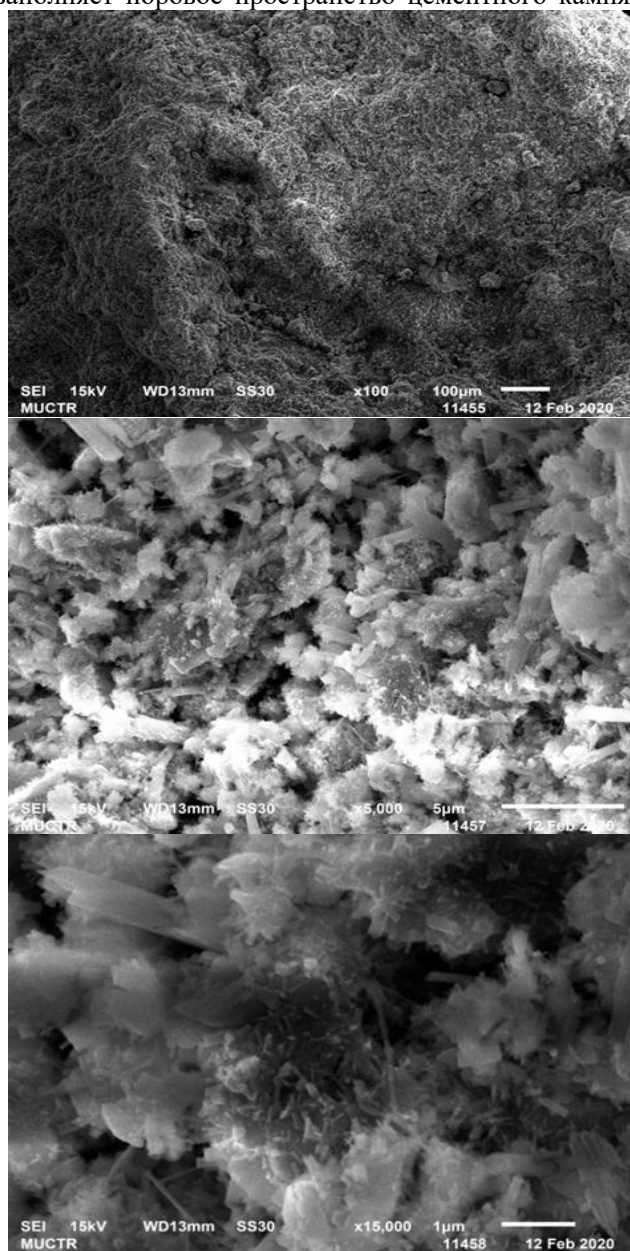
чего наблюдается незначительное её снижение. Полученные данные согласуются с ранее выполненными исследованиями [9-14].

При твердении в агрессивной среде скорость набора прочности заметно возрастает, особенно в части прочности на сжатие (увеличение с 10–20 до 37–79 МПа). Наибольшие прочностные характеристики наблюдаются в интервале 90–180

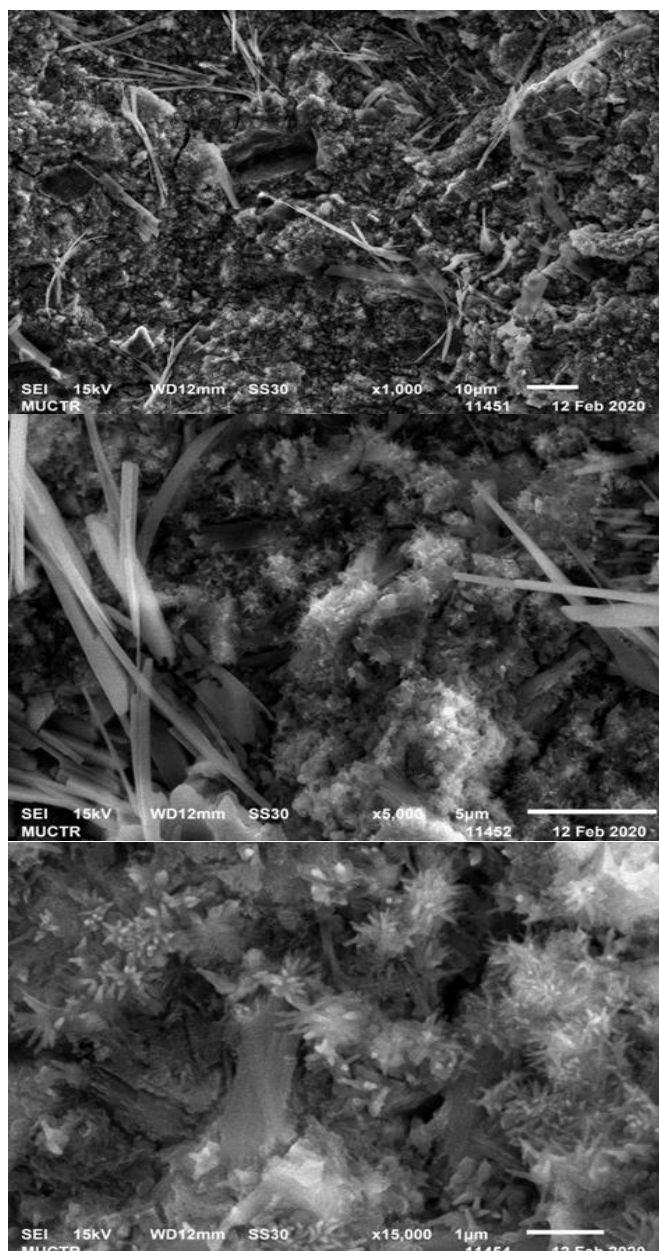
суток твердения, после чего прочность также начинает снижаться.

Такое поведение можно объяснить ускоренным образованием в агрессивной среде тригидросульфата алюмината кальция (этtringита — $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). На начальном этапе этtringит заполняет поровое пространство цементного камня,

что приводит к снижению его общей пористости и росту прочности. Однако при полном заполнении пор дальнейшее образование этtringита вызывает внутренние напряжения расширения, что в свою очередь приводит к ухудшению прочностных характеристик материала.



а



б

Рисунок 1. Микроструктура цементного камня после 28 суток твердения в 5 % Na_2SO_4 : а – на основе чистого САФК; б – на основе САФК с добавкой 10 масс.% двуводного гипса

Сульфатомоноферритный цемент (САФК) при хранении в 5% растворе Na_2SO_4 формирует плотную структуру, препятствующую проникновению сульфат-ионов. Со временем образование этtringита уплотняет структуру, но его избыточный рост вызывает внутренние напряжения и снижает прочность.

Добавление двуводного гипса способствует формированию плотной структуры и образованию этtringита на поверхности, что не снижает

прочность. Однако при длительном воздействии агрессивной среды этtringит начинает образовываться в глубине, вызывая кристаллизационное давление и постепенное разрушение, происходящее медленнее, чем у цемента без гипса.

Заключение

Установлено, что добавление двуводного гипса в цементы на основе САФК повышает их коррозионную стойкость и прочность как в воде, так и в 5% растворе Na_2SO_4 . Гипс незначительно снижает

водопотребность и ускоряет сроки схватывания за счёт активного образования этtringита.

Зависимость твердения от тонкости помола в водной и агрессивной среде не установлена. Добавление 5–10 мас.% двуводного гипса к цементу на основе САФК-клинкера повышает прочность при изгибе и сжатии за счёт образования стабильного этtringита, уплотняющего структуру цементного камня.

На начальных этапах твердения в агрессивной среде прочность цементного камня возрастает за счёт кристаллизации этtringита, уплотняя структуру. Однако с дальнейшим ростом этtringита возникает кристаллизационное давление, что приводит к снижению прочности и разрушению материала.

Добавление 5–10 мас.% двуводного гипса способствует формированию более плотной структуры цементного камня, что замедляет проникновение агрессивной среды и повышает коррозионную стойкость цемента на основе САФК по сравнению с цементом без гипса.

Список литературы

1. Кривобородов Ю.Р. Цементные минералы и их твердые растворы минералов / Ю.Р. Кривобородов, С.В. Самченко. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2020. – С. 176.
2. Krivoborodov Y. R. Chemistry composition and properties of sulfated cements / Y. R. Krivoborodov, S.V. Samchenko, T.V. Kouznetsova // American Concrete Institute, ACI Special Publication. – 2018-June (SP 326). – P. 154-161.
3. Кривобородов Ю.Р. Цементы с повышенной коррозионной стойкостью / Ю.Р. Кривобородов, П.М. Верещагин, С.В. Самченко, Е.Н. Анпилогова // Геология, бурение, разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. Науч.-техн. сб. – М.: ООО «ИРЦ Газпром». – 2004. – №4 – С. 8-16.
4. Кузнецова Т.В. Состав, свойства и применение специальных цементов / Т.В. Кузнецова, Ю.Р. Кривобородов // Технологии бетонов. – 2014. – №2. – С. 8–11.
5. Krivoborodov Y.R. Structure formation of cement paste at hydration of sulphoferrite cements / Y.R. Krivoborodov, S.V. Samchenko // 12th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC). Montreal, Canada. – 2007. – P. 1006.
6. Тхет Наинг Мьинт. Влияние добавки сульфалоомоферритного клинкера на свойства портландцемента / Тхет Наинг Мьинт, Хан Тао Ко, Зо Е Мо У, Ю. Р. Кривобородов // Инновационные материалы и технологии: Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, – Минск: БГТУ, 2021. – С. 572-575.
7. Самченко С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня / С.В. Самченко / Монография. 2-е издание. Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, - 2020, 288 с.
8. Самченко С.В. Влияние суперпластификатора на морфологию кристаллов этtringита / С.В. Самченко, Е.М. Макаров // Техника и технология силикатов. 2015. Т.22, №2. С. 17-21.
9. Самченко С.В. Управление свойствами цементной пасты при ее модифицировании предварительно гидратированной цементной суспензией / С.В. Самченко, Е.С. Егоров // Техника и технология силикатов. –2021. – Т.28. – №2 - С. 54-58.
10. Осокин А. П. Свойства расширяющихся цементов и их применение / А.П. Осокин, Ю.Р. Кривобородов // Цемент и его применение. – 2004. – №6. – С. 43–46.
11. Тхет Наинг Мьинт. Свойства сульфалоомоферритных цементов при твердении в агрессивных растворах / Тхет Наинг Мьинт, Тхет Паинг Аунг, Ю.Р. Кривобородов // Международного Конгресса молодых ученых по химии и химической технологии "МКХТ-2020". – С. 108-110.
12. Samchenko S.V. Minerals of expansive and non-shrinkage sulfomineral cements / S.V. Samchenko, D.A. Zorin, Y.R. Krivoborodov // Matec web of conferences. – 2017. Т.106, DOI: 10.1051/matecconf/201710603006 SPbWOSCE
13. Самченко С.В. Образование и рост кристаллов этtringита в присутствии полимерных добавок / С.В. Самченко, Е.М. Макаров // Успехи современной науки и образования. 2016. Т.5, №12 С. 118-122.
14. Самченко С.В. Коррозионностойкие цементы на основе сульфатированных клинкеров. /С. В. Самченко // Сухие строительные смеси. 2013, №2. С. 26-27.

УДК 666.1.001.5

Шевченко Т.И., Барина О.П.

Декорирование золотом художественного стекла (обзор)

Шевченко Татьяна Ивановна, студентка 4 курса бакалавриата факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, e-mail: 211541@muctr.ru

Барина Ольга Павловна, к.т.н., доцент, профессор кафедры общей технологии силикатов;

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047.

В статье рассмотрены исторические аспекты использования золота или его имитации на различных материалах, в том числе при декорировании стекла. Описаны способы декорирования золотом стеклянных изделий, рассмотрены составы препарата жидкого золота и условия его нанесения на стекло.

Ключевые слова: золото, поталь, декорирование стекла, декорирование золотом, имитация золота.

Gold decoration of art glass

Shevchenko T.I.¹, Barinova O.P.¹.

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

The article examines the historical aspects of using gold or its imitation on various materials, including glass decoration. It describes methods of decorating glass products with gold, considers the composition of the liquid gold preparation and the conditions for its application to glass.

Key words: gold, gold leaf, glass decoration, gold decoration, gold imitation.

Введение

Популярность золота определяется многими факторами, включая редкость, исторические аспекты и эстетическую привлекательность. Использование золота в декорировании стекла придает изделию богатый внешний вид и обеспечивает сохранность покрытия длительное время.

Частицы золота в декорировании стекла применялись с древних времен. С помощью такого материала украшали различные предметы искусства из камня, дерева, керамики (рисунок 1), металла и даже саркофаги египетских мумий.

Чистое золото является одним из сложнейших материалов для нанесения на подложки с низкой поверхностной энергией из-за своей естественной высокой поверхностной энергии. Поэтому часто использовали прибегали к термической обработке, ртутной амальгамии или их комбинации [1].

В позднеантичных и византийских смальтах золото наносили между двух слоев стекла – более толстым (до 10 мм) внутренним и тонким (около 1-2 мм) наружном: на размягченное стекло основы клали листовое золото толщиной в несколько микрон, а сверху наносили тонкий слой расплавленного стекла (рисунок 2). В европейском стеклоделии использование золота восходит к XV веку: мастера из Венеции стали применять для декора чаш и кубков тонкую золотую фольгу, помещая расписанное изделие в разогретую печь до образования прочного слоя с внешним слоем стекла [2]. Такие изделия могли иметь незначительную деформацию, наличие которой может выдавать технологию горячего золочения. Из Венеции такая технология перешла в Нидерланды, Испанию и Тироль. На основе горячего золочения стали использовать технологию вытягивания балясиновидных ножек с включенными в них нитями из листового золота [3].

Также продолжали декорировать стекло «холодным золочением» (для закрепления декора изделия подвергались незначительному нагреву). При

исследовании сохранившихся предметов древних времен, обнаруживают присутствие аммиачной смолы; камеди, масел и белков (персидская керамика XIV–XVI вв.); смолы из семян айвы (фарфоровый завод Сен-Клу, конец XVII в.) и другое (рисунок 3) [5-7].

В искусстве позднего Средневековья и раннего Возрождения использовали позолоченные стеклянные панели для картин. За счет отражающей свет поверхности золотых мозаик образовывалось свечение вокруг фигур на картинках, создавая визуальный контакт между зрителем и святым объектом. Но такие объекты искусства размещались не везде, в основном в местах с абстрактным, метафизическим мышлением, потому что «блеск золота утомляет глаза».

В итальянском искусстве позднего Средневековья и раннего Возрождения мозаики, космати и verre églomisé (способ и техника нанесения декора из металлической фольги на стекло) являлись неотъемлемой частью. В мозаичных и космати техниках стекло было позолочено полностью, а в verre églomisé золотом обрабатывали только части стекла. Различие космати и мозаики заключается в следующем: космати не использует образные изображения и не устанавливает тессеры под неправильными углами, скорее ровно на твердую поверхность в геометрических формах и абстрактных узорах; также в технике космати чаще всего используют плитки стандартного размера с гладкими краями и плоскими гранями. Использовали космати обычно для украшения полов, алтарей и гробниц с 11 по 13 век [8]. Золотые листовые мозаики состоят из листового золота толщиной менее 0,5 мкм, помещенного между двумя слоями стекла; нижний слой мог быть как прозрачный, так и цветной, а верхний - в основном прозрачный. Самые ранние примеры использования тессеров из драгоценных металлов датируются 1 в. до н.э. для золота и 2 в. до н.э. для серебра. Однако, искусство создания мозаик с

такими тессерами не достигло полного расцвета до византийского и исламского периодов. С помощью

добавления золота и серебра подчеркивали другие цвета в мозаиках и создавали акценты [9].



Рисунок 1 – Кувшин Дафны, непрозрачный белый, выдувной, украшенный полихромными эмалями и золотом. Римская империя, восточное Средиземноморье, конец II — начало III вв. Музей стекла Корнинга [3]



Рисунок 2 – Кубок, выдувной, с полихромным эмалевым и золотым декором. Вероятно, Сирия, конец XIII века. Высота 33,5 см. Музей Галуста Гюльбенкяна, Лиссабон [3]



Рисунок 3 – Медальон Маргариты Австрийской с полихромной эмалью и золотым листовым декором, зажатый между двумя слоями плавленного стекла. Этот вид спереди показывает воздушный пузырек между слоями. Вероятно, Южные Нидерланды, возможно, Утрехт или Антверпен, около 1563-1570 гг. Г. 8,2 см. Музей стекла Корнинга [3]



Рисунок 4 – Двойное стекло, середина XVIII века, Музей стекла Корнинга, высота 10 см. [4]

К настоящему времени известен ряд способов декорирования золотом или его имитацией, применяемые для различных материалов, в том числе для стекла: листовая золотая фольга, фиксируемой смолами или накладываемой на флюс эмали, межстеклянное золочение (рисунок 4), роспись порошковым золотом, использование нитрид титановых покрытий, роспись «жидким золотом».

Самыми первыми и древними способами золочения изделий из различных материалов были наложение листового золота на поверхность, обработанную специальными смолами или лаком, и роспись смесью из золота, масла или эмали кистью. В обоих видах после декорирования необходима была тепловая обработка для придания прочности и долговечности готового изделия. Одним из рецептов приготовления связующего лака было растворение в кипяченом льняном масле смеси копаловой смолы и янтаря в равных количествах, далее этот раствор разбавляли скипидаром, наносили тонким слоем на поверхность и через сутки наносили позолоту на нагретое в печи изделие [6].

При использовании порошка легкоплавкого стекла, флюса, в качестве связующего между поверхностью изделия и золотом, с дальнейшим обжигом в печи, получали наиболее прочное покрытие. Спустя долгое время, золочением стали декорировать с помощью муфельного обжига. Измельченный свинцово-силикатный флюс разводили с камедью на воде и кистью наносили рисунок, после частичного высыхания накладывалось листовое золото. Далее, с высохшей заготовки при помощи иглы удалялись лишние части фольги и выцарапывались детали (глаза, складки одежды, узоры) и подвергали муфельному обжигу, получая готовое изделие с ровной блестящей позолотой [11].

Технику межстеклянного золочения использовали в мозаиках, сосудах и небольших

предметах: золотая фольга или рисунок из нее помещали между двух слоев стекла и после нагревали так, чтобы фольга сгорала и становилась невидимой [10]. Для декорирования таким способом сосудов необходимо было в одну и ту же форму выдуть две одинаковые заготовки: на внешнюю поверхность внутреннего сосуда наносили золотую фольгу и гравировали с помощью тонкой иглы, а внутреннюю сторону второй заготовки промазывали тонким слоем смолы, после чего обе заготовки нагревали, соединяли и полировали так, чтобы швов не было заметно.

Для создания декора изделий использовали также золото в виде порошка. Поначалу листовое золото измельчали в ступке, но мелкий порошок, дающий однородное покрытие, было очень сложно получить, поэтому стали применять химический метод: слиток золота растворяли в царской водке, с дальнейшим осаждением его железным купоросом или растворяли золото в ртути. Флюс смешивали с золотом на скипидаре и измельчали (доля флюса около 10%), после чего добавляли терпентиновое масло и расписывали получившимся составом кистью. После муфельного обжига покрытие имеет матовый желто-коричневый цвет, поэтому его полируют суриком при помощи специальных щеток (ближе к концу XVIII в. заменили агатовым камнем). Попытки использования порошкового золота без флюса не увенчались успехом – поверхность быстро истиралась. Также пробовали закреплять порошок золота с использованием висмутового флюса: под действием нитрата ртути осаждали золото из хлорного золота, полученный порошок высушивали, смешивали с оксидом висмута и оксидом ртути и наносили на изделие. С помощью такого метода поверхность получается более глянцевой и не требует тщательной полировки [11].

Нитрид-титановые покрытия применяют для декорирования различных предметов: элементы интерьера, мебели, столовых приборов, посуды и украшений. На изделия из металла, полимерных материалов, керамики или стекла, установленные на вращающейся технологической карусели (потенциал которой по отношению к катоду – ноль), прикрепляют изготовленную из бумаги маску при помощи клеящей ленты и проводят ионную очистку поверхности при напряжении 3,5 – 4,0 кВ, вакууме $(5,7-7,5) \cdot 10^{-2}$ Па и ионном токе 50-100 мА в течение 10-15 минут, после чего проводится электродуговое напыление титана при вакууме $8,7 \cdot 10^{-2}$ Па примерно 90-120 секунд при ионном токе 90-130 А путем распыления катода, изготовленного из титана, после этого в течение 90-120 секунд наносят нитрид титана при ионном токе 90-130 А в вакууме $7,5 \cdot 10^{-2} - 1,5 \cdot 10^{-1}$ Па, который выбирают в зависимости от желаемого цвета декоративного покрытия. Более подробно метод описан в [12]. Недостатками такого способа декорирования являются сложность конструкции крепления и выбора материала маски и ограниченность области использования, такие способы маскирования могут применяться только при напылении изделий полый или пластичной формы; необходимость предварительного подогрева изделий в термопечи до 300-400 °С, что усложняет технологический процесс и увеличивает его длительность; однократное использование масок и сложность выполнения идентичных изделий.

Несколько химических способов золочения были разработаны в XIX веке: метод восстановления в щелочной среде смесью спирта и эфира соединений золота и золочение зеркал смешиванием растворов натриевой щелочи, спирта и хлорного золота. Однако, самой удачной оказалась разработка глянецгольда (Glanzgolds) или «жидкого золота». С горячим листовым скипидаром смешивали раствор хлорного золота, образуя резинат золота, далее растворимый в смеси хлороформа, нитробензола и эфира, содержащих добавку резината иридия и родия, которые способствуют повышению температуры плавления золота, благодаря чему образуется сплошное блестящее металлическое покрытие (без родия или иридия поверхность получается слегка матовой). После росписи изделие обжигали в муфельной печи при 600 °С. Такой метод декорирования дает блестящую поверхность и не требует полировки. Золотой слой более тонкий и менее прочно держится, чем при использовании флюса, также можно заметить небольшие подтеки золота на концах линий [13].

Состав «золотой» пасты может основан как на золоте, так и сплавах неблагородных металлов. Например, паста китайского производства изготавливается из 86% меди и 14 % цинка; максимальная температура обжига 760° С и выдержкой 14 минут [14].

В работе [16] подробно описан способ приготовления «жидкого золота», который заключается в следующем: получают сернистый

бальзам (в течение 6-7 часов при температуре 160° С после закипания на песчаной бане нагревают 60 г молотой серы и 600 г свежеперегнанного скипидара), готовят хлорно-аммонийную соль (в царской водке растворяют 125 г измельченного металлического золота, удаляют избыток соляной кислоты и оксиды азота и переводят в хлорно-аммониевую соль), получают харц: растворяют 1,5-2 часа полученную хлорно-аммонийную соль в 600 г этилового спирта и порциями вливают 438 г сернистого бальзама, после чего смесь помещают на 1,5-2 часа на горячую водяную баню до окончания образования харца при слабом кипении. Затем добавляется 100 мл этилового спирта и смесь отстаивается. После чего полученный харц промывают до порошкового состояния декантацией спирта, промывают горячей водой и опять спиртом, фильтруют, промывают спиртом на фильтре и сушат на воздухе. Полученный тонкодисперсный порошок коричневого цвета, содержание золота в котором 63-68 масс.%, является харцем. Затем харц растворяют и отфильтровывают с добавлением резинатов. В течение 30 минут смесь тщательно перемешивают и отбирают на анализ содержания золота, опираясь на ТУ 17 РСФР 20-4274-86 [15-17, 19].

Еще один состав «жидкого золота», который образует после обжига и удаления продуктов сгорания органических составляющих золотую пленку на поверхности изделия в соотношении: 12% Au, 0,045% Rh, 0,4% Bi₂O₃, 0,048 Cr₂O₃ описан в работе [12]. Но полученное покрытие будет непрочным и легкоистираемой, что является недостатком, который решается добавлением соединения меди или бора, что может привести к появлению коричневого оттенка. Декор, который нанесен данным составом на фарфор обжигается при 790-830° С 15-30 минутным обжигом; на стекло при 560° С 15 минутным обжигом [18].

Перед нанесением декора препаратом жидкого золота стекло тщательно очищается от пыли, жира и грязи, далее наносят состав при помощи кисти, аэрографа или других вариантов, дают высохнуть и отвердеть. После обжига изделия можно дополнительно обрабатывать поверхность полировкой для улучшения внешнего вида и удаления мелких дефектов [16].

Таким образом, проанализированы особенности применения декорирования золотом художественного стекла и условий его нанесения.

Список литературы:

1. Darque-Ceretti E., Aucouturier M. Gilding for matter decoration and sublimation. A brief history of the artisanal technical know-how /1st International Conference on Innovation in Art Research and Technology. – 2013. – Т. 4. – №. special issue. – С. 647-660.
2. Gudenrath W. Enameled glass vessels, 1425 BCE–1800: the decorating process /Journal of Glass Studies. – 2006. – С. 23-70.
3. Caggiani M. C. et al. Combined analysis of enamelled and gilded glassware from Frederick II Castle

at Melfi (Italy) to identify technology and raw materials //X-Ray Spectrometry. – 2015. – Т. 44. – №. 4. – С. 191-200.

4. Federer F. Gold, glass and the image : дис. – Royal College of Art (United Kingdom), 2010. – С. 12-14.

5. Campbell E. The amateur pottery & glass painter, with directions for gilding, chasing, burnishing, bronzing and ground laying. — London, Chapman and Hall, 1881. — P. 54–56.

6. Дроздов А. А. Европейское стекло, декорированное золотом /Декоративное искусство и предметно-пространственная среда. Вестник МГХПА. – 2021. – №. 2-1. – С. 221-235.

7. Калязина Н.В., Комелова Г.Н. Русское искусство петровской эпохи. — Ленинград: Художник РСФСР, 1990. — С. 217.

8. Dillon S. Seeing Renaissance Glass: Art Optics and Glass of Early Modern Italy 1250–1425. – Peter Lang International Academic Publishers, 2018. – С. 43-80

9. Guerra M. F., Neri E., Radtke M. Gold leaf tesserae: tracing the origins of gold using synchrotron-based techniques /The European Physical Journal Plus. – 2023. – Т. 138. – №. 2. – С. 127.

10. Позднякова Д. Ю. Стекланные сосуды (римское стекло), изготовленные в техниках выдувания в форму, свободного выдувания через стеклодувную трубку, спекания, межстеклянного золочения, из собрания сирийского стекла, представленного на антикварном рынке «Вернисаж» //декоративное искусство. – С. 303-313.

11. Groshkova L. История древнего и античного стеклоделия. — Москва: МГХПА им. С.Г. Строганова, 2015. – С. 260.

12. Патент № 2266351 С1 Российская Федерация, МПК C23C 14/32, C23C 14/02, C23C 14/04. Способ

нанесения декоративного нитридтитанового покрытия на изделия из керамики, металла, стекла и полимерных материалов : № 2004118164/02 : заявл. 15.06.2004 : опубл. 20.12.2005 / А. В. Шлемин, Е. П. Шамаев, А. П. Гридасов ; заявитель Калининградский государственный технический университет. – EDN BNVHUP.

13. Качалов Н.Н. Стекло. — Москва: Изд. Академии Наук СССР, 1959. – С. 465.

14. Харланов, Е. С. Имитация золотой смальты: технология изготовления / Е. С. Харланов // Искусство и дизайн: история и практика : Материалы IX Всероссийской научно-практической конференции. Сборник научных статей, Санкт-Петербург, 23 мая 2024 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургская государственная художественно-промышленная академия им. А.Л. Штиглица, 2024. – С. 73-80.

15. Слотинцев Н. М., Слотинцева М. Г. Способ получения препарата жидкого золота. – 1997. – С. 3-6.

16. Визир В.А., Мартынов М.А. Керамические краски. - Киев: Техника, 1964, с. 179.

17. Туманов С.Г. Препарат жидкого золота для стекла и фарфора. Ж. "Стекло и керамика", 1961, N 6, с. 26-30.

18. Патент № 2247660 С1 Российская Федерация, МПК В44С 1/14. Способ и материал для покрытия изделий декоративным веществом: № 2003117494/12 : заявл. 17.06.2003 : опубл. 10.03.2005 / А. В. Марейчев. – EDN XDHUXQ.

19. Hugall J. T. et al. Solvent-resistant ultraflat gold using liquid glass /Langmuir. – 2012. – Т. 28. – №. 2. – С. 1347-1350.

УДК 666.76

Шургая Н.С., Петрова М.А., Макаров Н.А.

Оптимизация производственных показателей технологии плавки муллита

Шургая Никита Сергеевич – обучающийся 1-го курса магистратуры кафедры химической технологии керамики и огнеупоров; shurgaya.nikita@yandex.ru

Петрова Марина Александровна – руководитель направления исследования и разработки огнеупоров АО «Подольские огнеупоры», Россия, Щербинка, Москва, 108851, ул. Железнодорожная, дом 24;

Макаров Николай Александрович – д.т.н., заведующий кафедрой химической технологии керамики и огнеупоров ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва, 125047, Миусская площадь, дом 9.

В статье рассмотрено влияние изменения силы тока и введения муллитовой пыли при плавке муллита в электродуговой печи на качество получаемого материала, его структуру и свойства неформованных огнеупоров, в которых данный материал применяется в качестве заполнителя. Увеличение силы тока позволяет повысить производительность по выпуску плавленого муллита, а введение муллитовой пыли позволяет снизить производственные расходы

Ключевые слова: муллит, неформованные огнеупоры, плавка, структура

Optimization of production parameters of mullite melting technologyShurgaya N.S.¹, Petrova M.A.², Makarov N.A.¹¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation²АО Podolsk refractories, Shcherbinka, Moscow, Russian Federation

The article discusses how the change in the current strength and the addition of mullite dust during the melting of mullite in an electric arc furnace affects the quality of the obtained material, its structure and properties of non-formed refractories, in which this material is used as an aggregate. Increasing the current strength increases the productivity of fused mullite production and the addition of mullite dust reduces production costs

Key words: mullite, unformed refractories, melting, structure

Введение

Муллит, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, относится к классу алюмосиликатов, является востребованным в огнеупорных системах, из-за ряда положительных свойств: низкий ТКЛР и теплопроводность, хорошая химическая стойкость, отличная термомеханическая устойчивость. Так как муллит редко встречается в природе, его создают искусственным путем. Одним из таких методов является метод плавки, который заключается в добавлении компонентов шихты в электродуговую печь, их расплавлении при температуре около 1800 °С, слива расплава и последующей кристаллизации. В качестве сырья для синтеза муллита методом плавки могут использоваться алюмосиликаты состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ для реализации муллитизации, технический глинозем и кварцевый песок. Пуск печи при плавке производят путем замыкания электродов через кокс, который насыпают на под печи. Кокс разогревается, плавится, вследствие чего шихта начинает плавиться, образуя расплав, являющийся электропроводником в отличие от шихты. Для поддержания работы печи часть ванны расплава оставляют в печи. Помимо этого, для обеспечения появления жидкой фазы, контроля вязкости и структуры расплава используются минерализаторы, такие как TiO_2 , NaCl , CaCO_3 и др [1-4].

Для проведения реакции муллитообразования при плавлении соблюдают соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = 3 / 2$. Важным элементом при формировании муллита из расплава является режим охлаждения. При получении расплава его сливают в изложницы, в которых охлаждение производится естественным путем в течение нескольких суток для снижения количества

стеклоафазы. Это происходит из-за увеличения времени, в течение которого образуются кристаллические фазы [5].

Изменение параметров плавки, организация рециклинга могут значительно повлиять на качество получаемого муллита, а именно его структуру, свойства. Например, при плавке композита, состоящего из муллита и диоксида циркония, увеличение времени плавки с 3 до 12 минут с помощью плазмы привело к существенному изменению структуры композита. С увеличением времени плавки равномерное распределение диоксида циркония и муллита увеличивается, в то время как количество циркона снижается, а рост силы тока может ускорить процесс плавки, повысить эффективность удаления некоторых примесей и поспособствовать окислению углерода до CO или CO_2 , которые затем улетучиваются из расплава [6].

В ходе плавки муллита образуется муллитовая пыль, которая обладает не до конца сформировавшейся структурой, микротрещинами и порами в отличие от однородного цельного муллита. Она может образовываться из-за неравномерного охлаждения и при переходе от расплава к твердому состоянию. При этом внутри могут возникать трещины, из-за чего происходят разрывы, в результате которых образуется пыль. Данная пыль может улавливаться фильтрами, пылеуловителями и другим оборудованием, предназначенным для очистки воздуха и предотвращения выброса мелких частиц в окружающую среду. Организация рециклинга для переработки данного отхода может принести как экономическую, так и экологическую выгоду, без существенного влияния на свойства

изделий, в которых данный материал задействуется [7].

Регулирование силы тока, введение рециклинга и подбор оптимальных значений вышеописанных параметров могут позволить получить муллит с желаемой структурой и свойствами при меньших расходах и без вреда для изделий, в которых данный муллит может применяться. В статье рассмотрено влияние силы тока и введение в состав шихты муллитовой пыли на свойства образцов неформованных огнеупоров, в которых муллит применялся в качестве заполнителя.

Экспериментальная часть

Свойства муллитовых заполнителей, полученных после оптимизации условий плавки на ТОО «Казогнеупор2015», изучались на образцах неформованных огнеупоров. Остальные компоненты рецепта неформованных огнеупоров были предоставлены также ТОО «Казогнеупор2015».

В ходе трех плавок было получено 3 различных муллита: М1, М2, М3. Следует отметить, что все 3 состава, изготовлены из одной шихты, имеющей одинаковый химический состав. Режимы плавки указаны в таблице 1. Проводили увеличение силы тока между электродами с 2-3 до 3-3,5 А, мощность трансформатора не изменялась, при этом время плавки было снижено с 1 часа 45 минут до 1 часа 20 минут.

Таблица 1. Режимы плавки муллита

Наименование образца	М1	М2	М3
$t_{\text{плавки}}$, час:мин	1:45	1:20	1:20
I , А	2-3	3-3,5	3-3,5
S , МВт	2,91	2,91	2,91
Содержание муллитовой пыли в шихте, мас. %	0	0	5

Рентгенограммы образцов представлены на рисунке 1, а в таблице 2 расчет количества фаз по полуколичественному методу, выполненный с помощью программного обеспечения FullProf методом Ритвельда. Изменение параметров плавки привело к снижению количества свободного SiO_2 кварца с 8 до 4 мас. % и росту количества главного продукта $\text{Al}_{2,25}\text{O}_{4,871}\text{Si}_{0,75}$. Результаты РФА для муллита с введенной пылью демонстрируют, что фаза $\text{Al}_{2,25}\text{O}_{4,871}\text{Si}_{0,75}$ составляет 100 мас. %, а это означает существенное снижение количества свободного SiO_2 .

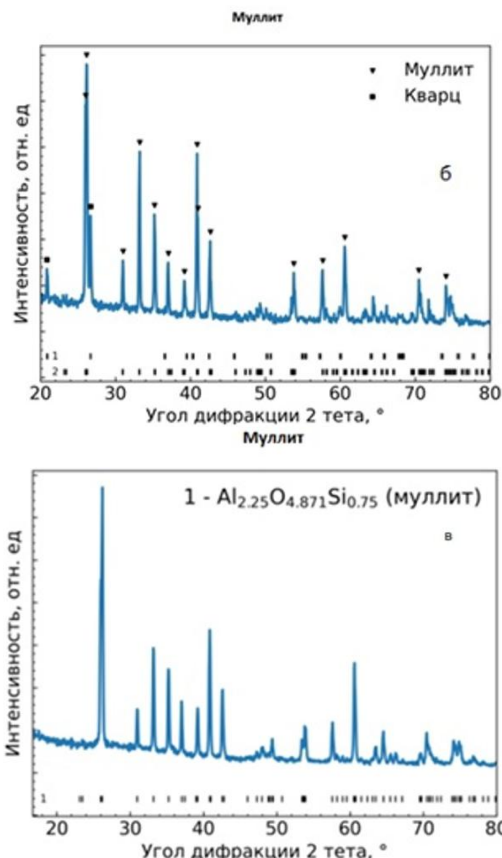
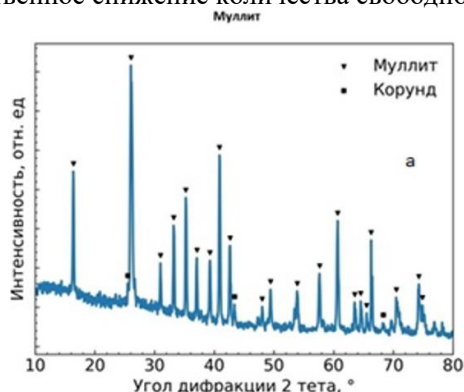


Рис. 1. Рентгенограммы муллита, полученных по разным режимам: а – М1; б – М2; в – М3.

Таблица 2. Фазовый состав по результатам РФА

Фаза	Количество, мас. %		
	М1	М2	М3
SiO_2 (кварц)	8	4	0
$\text{Al}_{2,25}\text{O}_{4,871}\text{Si}_{0,75}$ (муллит)	92	96	100

Несмотря на то, что разные режимы привели к увеличению количества главного продукта, снижение времени плавки могло привести к образованию стеклофазы. Для этого провели анализ количества стекла методом травления в HF (ГОСТ 24704-81), а содержание оксидов определяли с помощью рентгеноспектрального анализа. Результаты определения количества стеклофазы и содержания оксидов в ней представлены в таблице 3.

Сравнение количества стеклофазы у М1 и М2 показывает, что несмотря на снижение времени плавки, увеличение силы тока привело к снижению количества стекла с 8,6 до 4,7 мас. % и изменению ее химического состава. Содержание R_2O в стеклофазе, представляющих собой сумму количеств Na_2O и K_2O , увеличилось с 2,27 до 4,29 мас. %, количество Al_2O_3 снизилось с 58,84 мас. % до 41,29 мас. %, а количество SiO_2 возросло с 37,99 мас. % до 54,19 мас. %. У М3 наблюдается увеличение количества стеклофазы до 11,2 мас. % и увеличению содержащегося в ней Al_2O_3 . Рост силы тока при уменьшении времени плавки привело к более полному протеканию процесса, вследствие чего количество муллита, содержащегося в стеклофазе, снизилось. Однако, введение пыли

привело к увеличению стеклофазы, что может объясняться тем, что муллитовая пыль содержит

вещества, которые способствуют образованию стеклофазы.

Таблица 3. Количество стеклофазы в образцах

Наименование образца	Содержание стеклофазы, мас. %	Содержание в стеклофазе, мас. %		
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	R ₂ O
M1	8,6	58,84	37,99	2,266
M2	4,7	41,29	54,19	4,29
M3	11,2	76,47	23,15	0,044

В таблице 4 представлен химический состав, который определяли с помощью рентгеноспектрального анализа, образцов муллита и муллитовой пыли. Сравнение химического состава M1 и M3 показывает, что M3 содержит меньшее количество оксидов Al₂O₃, значение снизилось с 76,8

мас. % до 72,94 мас. %, а количество SiO₂ увеличилось с 22,7 мас. % до 25,73 мас. %. Также увеличилось количество CaO, MgO, Na₂O и K₂O, что может объясняться вводом муллитовой пыли, в которой содержание данных оксидов выше, чем в M1.

Таблица 4. Химический состав образцов муллита и муллитовой пыли

Наименование образца	Содержание, мас. %					
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
M1	76,8	22,7	0,026	0,029	0,252	0,004
M3	72,94	25,73	0,044	0,059	0,343	0
Муллитовая пыль	76,85	19,57	0,038	0,072	0,943	0,013

При визуальном осмотре некоторых частиц M3 наблюдалось отличие в структуре, поэтому провели анализ микроструктуры образцов муллита M1, M2 и нескольких видоизмененных кристаллов M3. На рисунке 2 представлены результаты СЭМ образцов муллита. M1 и M2 представлены вытянутыми вдоль одной оси кристаллами игольчатой формы. Однако некоторые кристаллы M3 сформированы не в игольчатой, а изометричной форме. Изменение формы кристаллов M3 может быть причиной наличием в уловленной пыли компонентов, таких как Na₂O и K₂O, способствующих симметричному росту кристаллов.

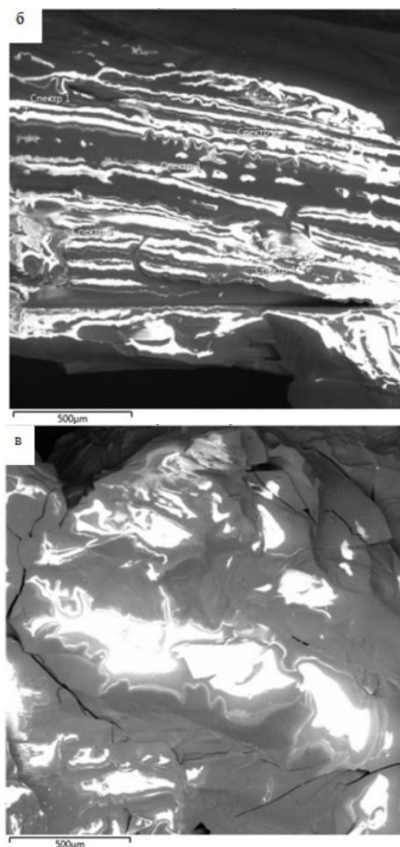
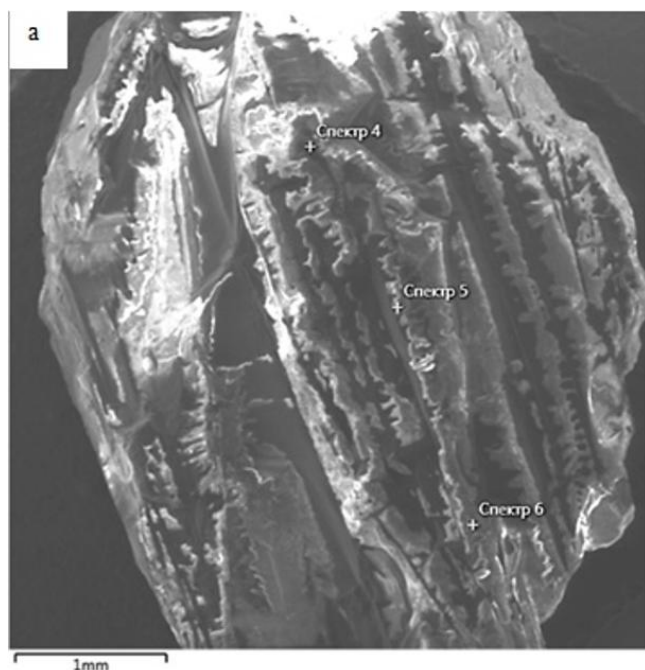


Рис.2. Микроструктура образцов муллита: а – M1, б – M2, в – M3.

После установления фазовых и структурных изменений в образцах муллита, были проведены испытания по определению того, как данные изменения повлияют на свойства неформованных огнеупоров. Состав шихты представлен в таблице 5. Муллит присутствует в данной смеси в качестве заполнителя. Данный рецепт подобран с помощью построения кривой зернового распределения Андреасена.

Таблица 5. Состав образцов неформованных огнеупоров

Материал	Содержание, мас. %
Муллиит фр. 6-1 мм.	45
Электрокорунд фр. 1-0 мм.	40
Высокоглиноземистый цемент	4
Реактивный глинозем	11
Диспергатор (сверх 100 %)	1
вода (сверх 100 %)	4,4

Для проверки влияния содержания различных видов муллитов на свойства неформованных огнеупоров определены усадка и плотность, так как высокое значение плотности и низкое значение усадки являются важными параметрами для качественных неформованных огнеупоров. Свойства образцов представлены в таблице 6. Наименование составов соответствует наименованию составов, описанных выше.

Таблица 6. Свойства образцов неформованных огнеупоров

Наименование состава	M1	M2	M3
$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$			
110 °С	2,92	2,93	2,97
1450 °С	2,93	2,95	2,98
1550 °С	2,96	3,00	3,01
1650 °С	3,03	3,03	3,07
$\Delta L/L, \%$			
110 - 1450 °С	-0,03	0,00	+0,01
110 - 1550 °С	-0,67	-0,71	-0,43
110 - 1650 °С	-0,94	-1,03	-0,90

Значения свойств неформованных огнеупоров не претерпели существенных изменений, поэтому можно сделать вывод о том, что все полученные методом плавки муллиты применимы в качестве заполнителя в неформованных огнеупорах без изменения их свойств.

Заключение

Повышение силы тока с 2-3 до 3-3,5 А позволило снизить время, требуемое для плавки на 24% при сохранении качества получаемого муллита. Также у образца M2, полученного после повышения силы тока, наблюдается повышение содержания фазы муллита с 94 до 96 % и снижение количества стеклофазы с 8,6 до 4,7 мас. %. Введение 5 мас. % муллитовой привело к увеличению содержания муллита до 100 %, однако изменилась морфология кристаллов: часть представлена изометричной формой, часть игольчатой, а количество стеклофазы составило 11,2 мас. %. При применении образцов муллита, после повышения силы тока и введения пыли, в качестве заполнителя в образцах неформованных огнеупоров значения плотности и изменения линейных размеров не изменились по сравнению с муллитом, получаемым при стандартном режиме плавки.

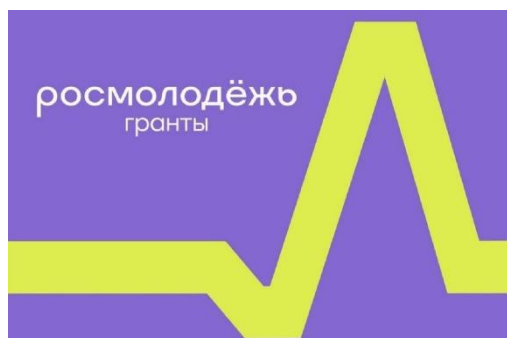
Список литературы

1. Фрулли Д. Производство и характеристики огнеупорных сырьевых материалов на основе андалузита и муллита. Влияние примесей на огнеупорные свойства // Новые огнеупоры. – 2017. - № 3. – С. 93 – 97.
2. Способ получения муллита: пат. 2463275 Рос. Федерация № 2011116889/03; заявл. 27.04.2011; опубл. 10.10.2012, Бюл. № 28.
3. Синтез муллита из раствора в расплаве / Маслов В.А., Воронов В.В., Исакова Л.Д. и др. // Неорганические материалы. – 2019. – т. 55. - № 11. – С. 1219 – 1223.
4. Электротермия / Донской А.В., Куляшов С.М. // Л.; М.: Госэнергоиздат. – 1961. – 312 с.
5. Устиченко В.А., Огнеупоры на основе плавленного муллита / Устиченко В.А., Питак Н.В., Коровянская А.А. // Огнеупоры. – 1986. – С. 14 – 18.
6. Influence of transferred arc plasma melting time on the formation of phase and microstructure of mullite-zirconia composite / Amarnath P., Yugeswaran S., Suresh K., Navaneetha P.K. // Frontiers in advanced materials research. – 2021. – V. 3. – I. 2. – P. 34 – 42.
7. Mullite-alumina refractory ceramics obtained from mixtures of natural common materials and recycled al-rich anodizing sludge / Tulyaganov D. U., Olhero S. M. H., Ribeiro M. J. e.t.c // Synthesis and processing. – 2002. – V. 10. – P. 311 – 318.

**Российский химико-
технологический
университет
имени Д.И. Менделеева**



При поддержке



**Федерального агентства
по делам молодѣжи
(Росмолодѣжь)**

Научное издание

УСПЕХИ В ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Том XXXIX

№ 6 (292)

Компьютерная верстка: Верхососова А.И.
Текст репродуцирован с оригиналов авторов

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

Совет молодых ученых и специалистов (СМУС)

Адрес университета: 125047, г. Москва,

Миусская пл., д. 9